

N° D'ORDRE :

46

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

M. Jean-Marie MERCIER

---

1<sup>re</sup> THÈSE. — RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS DU BROMURE  
FERREUX AVEC LES BROMURES ALCALINS EN  
SOLUTION AQUEUSE.

2<sup>e</sup> THÈSE. — ÉMISSION THERMIONIQUE DES CATHODES A OXYDES.

Soutenues le \_\_\_\_\_, devant la Commission d'Examen.

- 5 JUL. 1938 -

MM. GUICHARD, *Président.*

P. JOB  
P. AUGER } *Examineurs.*

---

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

LIBRAIRE DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55

—  
1938







N° D'ORDRE :

46

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

**M. Jean-Marie MERCIER**

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS DU BROMURE  
FERREUX AVEC LES BROMURES ALCALINS EN  
SOLUTION AQUEUSE.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — ÉMISSION THERMIONIQUE DES CATHODES A OXYDES.

Soutenues le

\_\_\_\_\_, devant la Commission d'Examen.  
\_\_\_\_\_

MM. GUICHARD, *Président.*

P. JOB  
P. AUGER } *Examineurs.*

---

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

LIBRAIRE DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55

—  
1938

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

*Doyen honoraire*..... M. MOLLIARD.

*Doyen*..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

|                        |                 |            |              |                |
|------------------------|-----------------|------------|--------------|----------------|
| Professeurs honoraires | H. LEBESGUE.    | FREUNDLER. | VESSIOT.     | Charles FABRY. |
|                        | A. FERNBACH.    | AUGER.     | P. PORTIER.  | Léon BERTRAND. |
|                        | Émile PICARD.   | BLAISE.    | M. MOLLIARD. | WINTREBERT.    |
|                        | Léon BRILLOUIN. | DANGEARD.  | L. LAPICQUE. | O. DUBOSCQ.    |
|                        | GUILLET.        | LESPIEAU.  | G. BERTRAND. | BOHN.          |
|                        | PÉCHARD.        | MARCHIS.   | H. ABRAHAM.  |                |

## PROFESSEURS

|                      |   |                                                       |                               |   |                                                   |
|----------------------|---|-------------------------------------------------------|-------------------------------|---|---------------------------------------------------|
| M. CAULLERY.....     | T | Zoologie (Évolution des êtres organisés).             | M <sup>me</sup> RAMART-LUCAS. | T | Chimie organique.                                 |
| G. URBAIN.....       | T | Chimie générale.                                      | H. BÉGHIN.....                | T | Mécanique physique et expérimentale.              |
| Émile BOREL.....     | T | Calcul des probabilités et Physique mathématique.     | FOCH.....                     |   | Mécanique expérimentale des fluides.              |
| Jean PERRIN.....     | T | Chimie physique.                                      | PAUTHENIER.....               |   | Physique (P. C. B.).                              |
| E. CARTAN.....       | T | Géométrie supérieure.                                 | De BROGLIE.....               | T | Théories physiques.                               |
| A. COTTON.....       | T | Recherches physiques.                                 | CHRÉTIEN.....                 |   | Optique appliquée.                                |
| J. DRACH.....        | T | Analyse supérieure et Algèbre supérieure.             | P. JOB.....                   |   | Chimie générale.                                  |
| Charles PÉREZ.....   | T | Zoologie.                                             | LABROUSTE.....                |   | Physique du Globe.                                |
| E. RABAUD.....       | T | Biologie expérimentale.                               | PRENANT.....                  | T | Anatomie et Histologie comparées.                 |
| M. GUICHARD.....     |   | Chimie minérale.                                      | VILLEY.....                   |   | Mécanique physique et expérimentale.              |
| Paul MONTEL.....     | T | Théorie des fonctions et théorie des transformations. | COMBES.....                   | T | Physiologie végétale.                             |
| L. BLARINGHEM.....   | T | Botanique.                                            | GARNIER.....                  | T | Mathématiques générales.                          |
| G. JULIA.....        | T | Mécanique analytique et Mécanique céleste.            | PÉRES.....                    |   | Mécanique théorique des fluides.                  |
| C. MAUGUIN.....      | T | Minéralogie.                                          | HACKSPILL.....                |   | Chimie (P. C. B.).                                |
| A. MICHEL-LÉVY.....  | T | Pétrographie.                                         | LAUGIER.....                  | T | Physiologie générale.                             |
| H. BÉNARD.....       | T | Mécanique expérimentale des fluides.                  | TOUSSAINT.....                |   | Technique Aéronautique.                           |
| A. DENJOY.....       | T | Application de l'analyse à la Géométrie.              | M. CURIE.....                 |   | Physique (P. C. B.).                              |
| L. LUTAUD.....       | T | Géographie physique et Géologie dynamique.            | G. RIBAUD.....                | T | Hautes températures.                              |
| Eugène BLOCH.....    | T | Physique.                                             | CHAZY.....                    | T | Mécanique rationnelle.                            |
| G. BRUHAT.....       | T | Physique théorique et Physique Céleste.               | GAULT.....                    |   | Chimie (P. C. B.).                                |
| E. DARMOIS.....      | T | Enseignement de Physique.                             | CROZE.....                    |   | Recherches physiques.                             |
| A. DEBIERNE.....     | T | Physique générale et Radio-activité.                  | DUPONT.....                   | T | Théories chimiques.                               |
| A. DUFOUR.....       | T | Physique (P. C. B.).                                  | LANQUINE.....                 | T | Géologie structurale et Géologie appliquée.       |
| L. DUNOYER.....      |   | Optique appliquée.                                    | VALIRON.....                  |   | Mathématiques générales.                          |
| A. GUILLIERMOND..... | T | Botanique.                                            | BARRABÉ.....                  |   | Géologie structurale et Géologie appliquée.       |
| M. JAVILLIER.....    | T | Chimie biologique.                                    | MILLOT.....                   |   | Biologie animale (P. C. B.).                      |
| ROBERT-LÉVY.....     | T | Physiologie comparée.                                 | F. PERRIN.....                |   | Théories physiques.                               |
| F. PICARD.....       |   | Zoologie (Évolution des êtres organisés).             | VAVON.....                    |   | Chimie organique.                                 |
| Henri VILLAT.....    | T | Mécanique des fluides et applications.                | G. DARMOIS.....               |   | Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique. |
| Ch. JACOB.....       | T | Géologie.                                             | CHATTON.....                  | T | Biologie maritime.                                |
| P. PASCAL.....       | T | Chimie minérale.                                      | AUBEL.....                    |   | Chimie biologique.                                |
| M. FRÉCHET.....      | T | Calcul différentiel et Calcul intégral.               | Jacques BOURCART              |   | Géographie physique et Géologie dynamique.        |
| E. ESCLANGON.....    | T | Astronomie.                                           | M <sup>me</sup> JOLIOT-CURIE. |   | Physique générale et Radio-activité.              |
|                      |   |                                                       | PLANTEFOL.....                |   | Biologie végétale (P.C.B.).                       |
|                      |   |                                                       | CABANNES.....                 |   | Enseignement de Physique.                         |
|                      |   |                                                       | GRASSÉ.....                   |   | Biologie animale (P.C.B.).                        |
|                      |   |                                                       | PRÉVOST.....                  |   | Chimie (P.C.B.).                                  |

*Secrétaire*..... A. PACAUD.

*Secrétaire honoraire*..... D. TOMBECK.



A MES PARENTS

A

MONSIEUR LE PROFESSEUR R. ANNEQUIN

Témoignage de vive affection  
et de profonde reconnaissance.



A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR P. JOB

Hommage de profonde gratitude.



---

# PREMIÈRE THÈSE.

---

## RECHERCHES

SUR LES

# COMBINAISONS DU BROMURE FERREUX

AVEC LES

## BROMURES ALCALINS

EN SOLUTION AQUEUSE.

---

## INTRODUCTION.

---

L'action du chlorure ferreux sur les chlorures alcalins a fait l'objet de nombreuses recherches; différents composés ont été signalés. A. Johnsen [2] a réussi, en 1903, à obtenir le sel  $\text{FeCl}^2, \text{NH}^4\text{Cl}, 6\text{H}^2\text{O}$ ; A. Chassevant [18], en 1893, a préparé le chlorure double  $\text{FeCl}^2, \text{LiCl}, 3\text{H}^2\text{O}$ , et E. Bøke [19] a mis en évidence, en 1911, le composé  $\text{FeCl}^2, \text{KCl}, 2\text{H}^2\text{O}$ .

Par contre, l'action du bromure ferreux sur les bromures alcalins ne paraît pas avoir été beaucoup étudiée. Un seul travail [1], en 1892, mentionne l'inactivité du bromure ferreux à l'égard du bromure d'ammonium, et aucune espèce définie résultant de la combinaison du bromure ferreux avec les bromures alcalins n'a été, à notre connaissance, décrite jusqu'à présent.

Par suite de l'analogie existant entre les chlorures doubles et les bromures doubles de certains métaux, il nous a semblé intéressant de rechercher les ferrobromures alcalins correspondant aux ferrochlorures alcalins déjà cités.

Tout au début de nos recherches, nous avons tenté de les obtenir par simple cristallisation dans le vide sulfurique d'une série de solutions aqueuses contenant un mélange des deux bromures simples. Les essais ont été infructueux avec les différents mélanges employés.

Des conditions particulières et bien déterminées étaient donc nécessaires pour l'obtention de ces bromures doubles, s'ils existaient. C'est pourquoi nous avons entrepris une recherche systématique des composés qui peuvent résulter de l'action du bromure ferreux sur les bromures d'ammonium, de lithium et de potassium.

Cette étude a été effectuée au Laboratoire de Chimie B. à la Sorbonne, sous la direction de M. le Professeur P. Job.

Nous sommes heureux de lui exprimer ici notre profonde et respectueuse reconnaissance pour l'accueil si cordial qu'il nous a réservé dans son laboratoire, et pour l'inoubliable bienveillance avec laquelle il a guidé nos débuts dans la recherche scientifique, ne cessant de nous prodiguer les conseils et les encouragements qui nous ont permis de poursuivre ce travail.

Que M. le Professeur V. Lombard et M. M. Mathieu veuillent bien accepter l'expression de nos vifs remerciements pour l'aide efficace qu'ils nous ont apportée.



## MODE OPÉRATOIRE ET GÉNÉRALITÉS.

---

Pour être certain de réaliser, à une température donnée, toute la gamme des solutions saturées possibles et pour pouvoir bien déterminer les espèces cristallines se déposant dans chacune de ces solutions, nous avons utilisé la méthode des solubilités.

Cette méthode avait, en outre, l'avantage de faciliter les manipulations pour les différentes températures examinées.

Nous avons étudié les systèmes ternaires, bromure ferreux, bromure alcalin et eau, en déterminant, à différentes températures, les courbes de solubilité correspondantes et en reliant ensuite ces isothermes suivant les variations des solutions constantes entre ces mêmes températures.

**Produits employés.** — Les bromures d'ammonium, de lithium ou de potassium que nous avons employés, étaient les produits du commerce portant la dénomination *pur pour analyses*. Les essais de purification par dissolution et recristallisation n'ont sensiblement pas augmenté leur pureté; les analyses effectuées sur les produits commerciaux ont confirmé, en effet, une teneur en bromure alcalin pur voisine de 99,5 %.

L'obtention, à l'état pur, du bromure ferreux fut une grosse difficulté de notre travail. Ce produit étant très oxydable et assez hygroscopique, nous n'avons pas réussi à le conserver longtemps à son état initial de pureté. Placés dans une atmosphère de gaz carbonique, les cristaux de bromure ferreux, même s'ils possédaient encore

leur teinte verte, donnaient toujours par redissolution dans l'eau une liqueur jaunâtre avec dépôt d'hydroxyde ferrique.

Nous avons toujours préparé le bromure ferreux, immédiatement avant son emploi, par action de l'acide bromhydrique en solution sur du fer pur en excès <sup>(1)</sup>.

Cette préparation comporte quatre phases :

I. La limaille ou la poudre de fer, placée dans un ballon, est attaquée par le HBr en solution tombant goutte à goutte; la réaction, très vive au début, se ralentit peu à peu. Le ballon est alors fermé par un bouchon en caoutchouc portant deux tubulures, l'une mise en relation avec un appareil producteur de gaz carbonique, l'autre plongeant dans un vase rempli d'eau destiné à empêcher les rentrées d'air. Le contenu du ballon est porté à l'ébullition pendant quelques minutes, puis abandonné au refroidissement, un courant de  $\text{CO}^2$  circulant dans l'ensemble pendant toute la durée de l'opération.

II. Avant de concentrer la liqueur verte de bromure ferreux ainsi obtenue, il est nécessaire de procéder à l'élimination de la limaille de fer en excès. Pour cela, le contenu du ballon est vidé rapidement sur un büchner. Ce dernier est coiffé d'un entonnoir portant, en son centre, un tube par lequel on fait arriver un courant de  $\text{CO}^2$  durant toute la filtration.

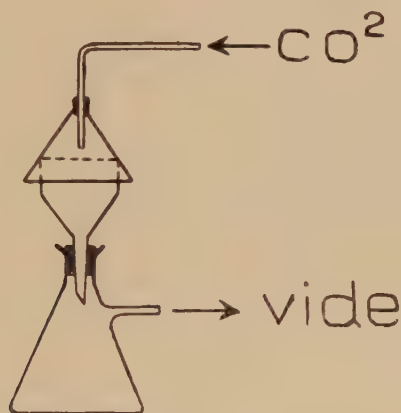
III. On introduit alors la liqueur filtrée dans un autre ballon préalablement rempli de  $\text{CO}^2$  et fermé par un

---

(1) Pour le fer, il a été utilisé d'une part des échantillons très purs provenant du Lancashire, d'autre part de la poudre de fer (fer réduit par l'hydrogène pour analyses).

Pour l'acide bromhydrique, on s'est servi de solutions de HBr pur titrant 40 à 48 %.

bouchon analogue à celui employé lors de la première opération. On fait circuler un fort courant de  $\text{CO}^2$  dans l'ensemble, on porte à l'ébullition qui est poursuivie jusqu'à concentration suffisante annoncée par une coloration vert jaunâtre.



IV. La cristallisation du bromure ferreux s'obtient alors par simple refroidissement de la solution précédente. De beaux cristaux vert pâle apparaissent; on les essore bien soigneusement avec le dispositif büchner-entonnoir, et on les utilise immédiatement.

Les analyses effectuées sur ces cristaux après séchage entre feuilles de papier-filtre ont donné les résultats suivants :

*Moyenne pour une série de préparations.*

|            |       |
|------------|-------|
| Fe % ..... | 19,59 |
| Br %.....  | 55,25 |

*Théorie pour l'hydrate  $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ .*

|           |       |
|-----------|-------|
| Fe %..... | 19,40 |
| Br %..... | 55,55 |

L'hydrate se déposant dans ces conditions, par cristallisation à partir de solutions chaudes, est l'hydrate

tétrahydraté  $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ . La cristallisation commence, en effet, à s'effectuer à une température supérieure à celle du point de transformation de l'hydrate  $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$  en hydrate  $\text{FeBr}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ , comme nous le verrons plus loin.

**Appareils utilisés.** — Les équilibres des systèmes binaires et ternaires étudiés ont été réalisés dans des éprouvettes de 25 centimètres de longueur et de 2 cm. 5 de diamètre, fermées par un bouchon à deux tubulures.

Les solutions de bromure ferreux étant très oxydables, il a été nécessaire d'opérer constamment à l'abri de l'air. Pour cela, un faible et continuél courant d'azote venait barboter au fond de l'éprouvette, évitant ainsi toute oxydation et assurant en outre l'agitation des phases solide et liquide.

Ce courant d'azote était débarrassé de toute trace d'oxygène par passage préalable dans deux éprouvettes contenant du bromure ferreux et maintenues à la température de l'expérience, de façon à amener le courant d'azote à une température très voisine de celle de la solution à étudier.

Pour les températures comprises entre la température ambiante et  $80^0$ , les éprouvettes étaient plongées dans un thermostat rempli d'eau, chauffé électriquement. La température était maintenue constante par un régulateur toluène-mercure (écarts possibles  $\pm 0^0,2$ ).

Pour la température de  $0^0$ , il a été utilisé le mélange eau + glace. Les éprouvettes étaient placées dans un Dewar argenté contenant de la glace fondante, remplies de  $\text{CO}^2$  et agitées le plus souvent possible par un courant d'azote. Les variations de température observées n'ont jamais dépassé le demi-degré.

**Réalisation des équilibres.** — Les différents systèmes ont été étudiés en deux parties pour chaque isotherme :

— En premier lieu, variation de la solubilité du bromure ferreux dans des solutions contenant des quantités de bromure alcalin, croissantes depuis zéro jusqu'à saturation.

— En second lieu, variation de la solubilité du bromure alcalin en présence de quantités de bromure ferreux variant de zéro jusqu'à saturation.

Le bromure ferreux, le bromure alcalin et l'eau distillée sont introduits dans l'éprouvette en quantités déterminées, de façon à avoir au maximum 4 à 6 grammes de phase solide et 15 à 20 centimètres cubes de solution lorsque l'équilibre est atteint. Un gros excès de phase solide serait gênant car l'agitation deviendrait difficile, sinon impossible, l'équilibre serait très long à atteindre et un état stationnaire risquerait de s'établir à la zone de séparation des phases solide et liquide.

Nous avons admis que l'équilibre était atteint lorsque la composition de la phase liquide ne variait plus, aux erreurs d'expériences près. De nombreux prélèvements effectués sur une même solution, après des durées s'élevant de 3 heures à 100 heures, nous ont montré que les équilibres se réalisaient assez rapidement.

C'est ainsi qu'à 25° l'équilibre  $\text{FeBr}^2 - \text{NH}_4\text{Br} - \text{H}_2\text{O}$  était réalisé après 6 heures d'agitation.

| TEMPS<br>en heures. | Fe $\frac{\text{g.}}{\text{g.}}$ | Br $\frac{\text{g.}}{\text{g.}}$ |
|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 6.....              | 12,39                            | 42,80                            |
| 10.....             | 12,37                            | 42,87                            |
| 24.....             | 12,40                            | 42,83                            |
| 48.....             | 12,27                            | 42,75                            |
| 72.....             | 12,45                            | 42,90                            |
| 96.....             | 12,32                            | 42,84                            |

Malgré l'établissement rapide de l'équilibre, nous n'avons effectué les prélèvements qu'après 24 ou 48 heures.

Nous avons évité autant que possible la formation de masses compactes dans la phase solide. Pour ce faire, l'éprouvette était d'abord portée à une température supérieure à celle du thermostat et suffisamment élevée pour obtenir la dissolution complète de la phase solide, elle était, à ce moment, replacée dans le thermostat et son contenu fortement brassé par un courant d'azote.

Pour être certain de ne pas opérer en sursaturation, nous avons fréquemment réalisé le même équilibre successivement par réchauffement, puis pas refroidissement de la solution saturée; la composition des deux prélèvements devait être rigoureusement la même.

**Prélèvement des phases liquide et solide.** — Les prélèvements des solutions ont été effectués au moyen d'une pipette constituée par un tube en verre garni d'un morceau de coton à son extrémité effilée. Une petite quantité du liquide de l'éprouvette était aspirée et déposée immédiatement dans un petit flacon émeri taré.

Aux températures plus élevées que la température ambiante, la pipette était portée préalablement à une température légèrement supérieure à celle de la solution étudiée pour prévenir toute cristallisation du liquide prélevé sur les parois de la pipette.

La composition des phases solides a été déterminée, dans chaque cas, par la méthode des restes de Schreinemakers et par analyse directe.

Dans le premier cas, les prélèvements étaient faits au moyen d'un tube de verre que l'on plongeait simplement jusqu'au fond de l'éprouvette. Une légère aspiration permettait de ramener une petite quantité de solution et de solide. Fréquemment, nous avons cherché à avoir des mélanges très riches en solide et très pauvres en

solution. Pour cela, un tube de verre portant à son extrémité inférieure une petite plaque filtrante était introduit dans l'éprouvette; une aspiration à la trompe provoquait un rassemblement de cristaux qui venaient se coller contre la plaque. Les cristaux ainsi essorés en quelque sorte étaient sortis de l'éprouvette et analysés.

Dans le cas de l'analyse directe des cristaux, la phase solide était jetée rapidement sur un büchner, les cristaux étaient soigneusement essorés puis séchés entre feuilles de papier-filtre, d'abord à la main, puis à la presse.

**Analyse des phases liquide et solide.** — Nous nous sommes généralement borné, étant donné le nombre considérable d'analyses à effectuer, à doser le fer et le brome total par voie gravimétrique. Les quantités de bromure ferreux et de bromures alcalins pour 100 grammes de solution ou pour 100 grammes de sel solide ont été calculées à partir des résultats de ces dosages.

Le fer a été dosé à l'état de  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  après oxydation complète de la solution de sel ferreux.

Le brome total a été dosé à l'état de  $\text{AgBr}$  dans la solution d'où l'on avait séparé le fer.

**Représentation graphique.** — Les résultats numériques correspondant à une isotherme donnée ont été figurés sur un système de deux axes de coordonnées rectangulaires. Les quantités de sel anhydre exprimées en grammes dans 100 grammes de solution ont été portées sur l'axe des ordonnées pour le bromure ferreux, sur l'axe des abscisses pour les bromures alcalins.

Pour représenter un système ternaire complet, on a eu recours à trois axes rectangulaires, le troisième portant les températures.

---

## SYSTÈME TERNAIRE $\text{FeBr}^2 - \text{NH}^4\text{Br} - \text{H}^2\text{O}$ .

---

J. W. Retgers, dans son étude sur l'isomorphisme [1], avait indiqué que le bromure ferreux était sans action sur la forme cristalline du bromure d'ammonium, contrairement à ce qui se produisait avec le chlorure ferreux et le chlorure d'ammonium. Par cristallisation du mélange des deux bromures simples il n'avait obtenu, comme nous le verrons plus loin, que du bromure d'ammonium.

Un sel double de la forme  $\text{FeCl}^2, \text{NH}^4\text{Cl}, 6\text{H}^2\text{O}$  ayant été signalé par divers auteurs, et notamment par A. Johnsen [2], il semblait donc que le chlorure ferreux et le bromure ferreux se comportaient de façon différente vis-à-vis des sels correspondants d'ammonium.

Nous avons cherché à préciser la réalité de cette discordance.

### Expériences à 0°.

Si, dans une solution saturée de bromure ferreux on ajoute de petites quantités successivement croissantes de bromure d'ammonium, on observe d'abord une diminution de la solubilité du bromure ferreux, faible, mais d'autant plus accusée que la teneur en bromure d'ammonium est plus élevée. La phase solide est constituée par l'hydrate  $\text{FeBr}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ .

Pour une solution contenant 18,7 de  $\text{NH}^4\text{Br}$  dans 100 grammes de solution, la phase solide ne présente plus le même aspect. Elle semble être constituée par un mélange de deux espèces chimiques. Son examen au microscope révèle en effet la présence de deux sortes de cristaux, les uns se présentant sous une forme hexagonale, les autres sous une forme rectangulaire, avec une coloration verte plus pâle que celle des premiers.

Les additions successives de bromure d'ammonium à partir de 1<sup>g</sup>,7 jusqu'à 4<sup>g</sup>,6 dans 100 grammes de solution, amènent une diminution progressive et plus accentuée des quantités de bromure ferreux contenues dans la solution. La composition de la phase solide reste invariable dans tout cet intervalle et permet de considérer le sel qui se dépose en cristaux vert pâle comme une combinaison définie de formule  $\text{FeBr}^2, \text{NH}^4\text{Br}, 6\text{H}^2\text{O}$  (1).

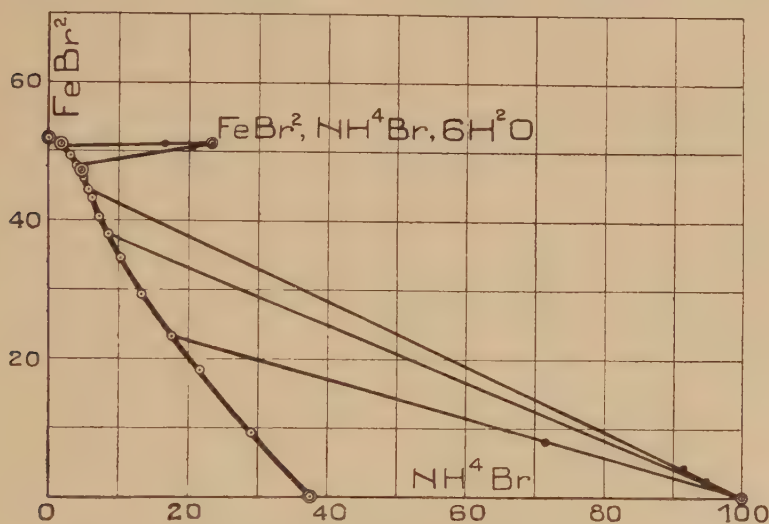


Fig. 1. — Système  $\text{FeBr}^2 - \text{NH}^4\text{Br} - \text{H}^2\text{O}$ . Expériences à 0°.

Une dernière portion de courbe représente la solubilité du bromure d'ammonium en présence de quantités décroissantes de bromure ferreux. La phase solide est alors uniquement constituée par du bromure d'ammonium.

Les résultats correspondant à cette isotherme de 0° sont indiqués dans le Tableau I et le diagramme est représenté ci-dessus (fig. 1).

(1) L'existence de composés définis est démontrée par le fait que la composition de la phase solide reste constante quand on fait varier les proportions des constituants dans la solution (P. JOB, *Les méthodes physiques appliquées à la Chimie*, 1926, p. 118).

### Expériences à 25°.

La courbe de solubilité présente la même allure générale que celle à 0°, avec encore deux points anguleux.

La première partie correspond au dépôt comme phase solide de l'hydrate  $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ . L'hydrate  $\text{FeBr}^2, 6\text{H}^2\text{O}$  qui existait à 0°, s'est transformé en perdant 2 molécules d'eau par suite de l'élévation de température.

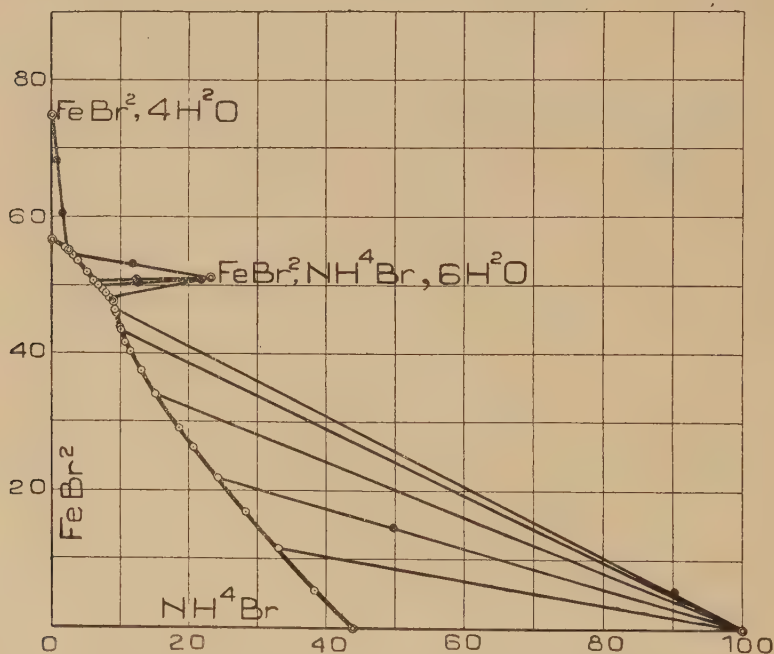


Fig. 2. — Système  $\text{FeBr}^2$ — $\text{NH}^4\text{Br}$ — $\text{H}^2\text{O}$ . Expériences à 25°.

La seconde partie, c'est-à-dire l'intervalle compris entre les deux points anguleux, correspond encore à une espèce cristallisée bien déterminée, la même tout le long de cet intervalle et dont la composition, comme à 0°, répond à la formule  $\text{FeBr}^2, \text{NH}^4\text{Br}, 6\text{H}^2\text{O}$ .

Les cristaux prélevés dans cet intervalle, examinés

aux rayons X après pulvérisation, présentent un diagramme de Debye et Scherrer nettement distinct de celui de l'hydrate  $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$  et de celui du  $\text{NH}^4\text{Br}$  (voir p. 25).

La troisième partie de la courbe de solubilité correspond à une phase solide constituée uniquement par du bromure d'ammonium.

Le diagramme correspondant à l'isotherme de  $25^\circ$  est représenté par la figure 2.

### Expériences à $50^\circ$ .

La courbe de solubilité présente deux branches très nettes avec un seul point anguleux.

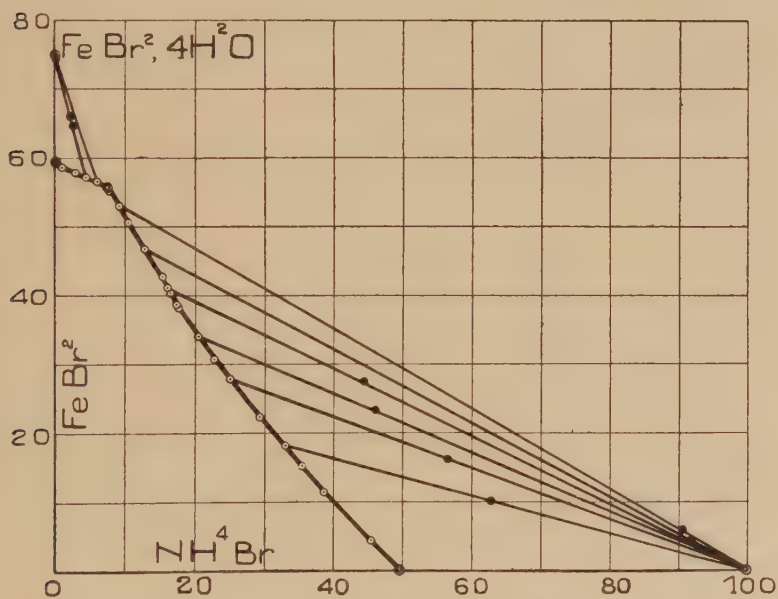


Fig. 3. — Système  $\text{FeBr}^2 - \text{NH}^4\text{Br} - \text{H}^2\text{O}$ . Expériences à  $50^\circ$ .

Les phases solides correspondantes sont constituées uniquement par l'hydrate  $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$  pour la première branche et par le bromure d'ammonium pour la seconde.

Aucune autre espèce cristalline n'a pu être mise en évidence, le bromure double trouvé à 0° et à 25° est décomposé en ses constituants.

### Système binaire $\text{FeBr}^2\text{—H}^2\text{O}$ .

L'étude, en son entier, du système  $\text{FeBr}^2\text{—N}^4\text{HBr—H}^2\text{O}$  aux différentes températures, nécessite, indépendamment des solubilités déjà examinées, la connaissance des deux systèmes binaires  $\text{FeBr}^2\text{—H}^2\text{O}$  et  $\text{NH}^4\text{Br—H}^2\text{O}$ , avec des précisions sur l'existence du bromure double.

J. B. Berthémot [3] avait, en 1830, quelque peu étudié le bromure ferreux; Lescœur [4], Étard [5] et F. A. Volkmann [6] en 1894, signalèrent la présence de plusieurs hydrates sans apporter de grandes précisions.

Schimmel [7], en 1929, a donné une étude beaucoup plus complète que celles des auteurs précédents sur la solubilité du bromure ferreux. Il a examiné, en particulier, cette solubilité entre 0°, — 60°, + 132°.

La température de transformation de l'hydrate hexahydraté en hydrate tétrahydraté est, d'après lui, voisine de 49°. Or, dans nos expériences, nous avons constamment trouvé l'hydrate  $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$  à la température de 25°. De plus, comme les valeurs obtenues par nous pour la solubilité de l'hydrate étaient assez différentes de celle qu'il indiquait, nous avons repris l'étude complète de ce système binaire entre 0° et 50°.

Dans cette étude, nous nous sommes spécialement attaché à éviter que nos résultats puissent être faussés par des sursaturations possibles. A cet effet, et pour chaque température, nous avons opéré avec deux éprouvettes.

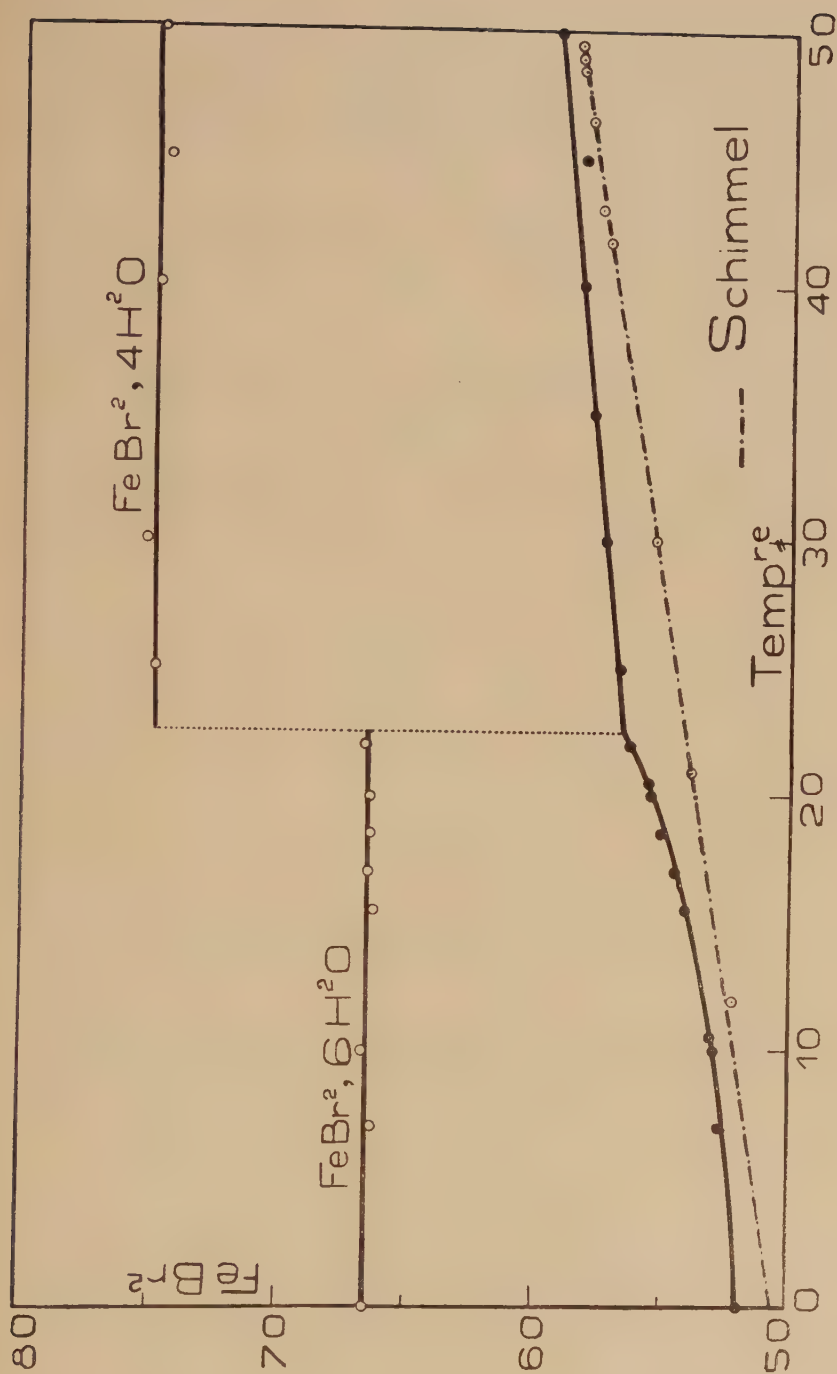


Fig. 4. — Système FeBr<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O.

La première, contenant à  $0^{\circ}$  une solution saturée de bromure ferreux avec  $\text{FeBr}^2, 6\text{H}^2\text{O}$  comme phase solide, était réchauffée jusqu'à la température de l'expérience.

La deuxième, contenant à  $50^{\circ}$  la solution saturée et du  $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ , était refroidie à la même température.

Lorsque l'équilibre était réalisé, on introduisait des germes de chacun des deux hydrates dans chacune des éprouvettes.

Les phases solide et liquide étaient déterminées, pour la température examinée, par dosage du fer d'une part, du brome d'autre part, et en prenant la moyenne des résultats obtenus.

Les résultats que nous avons trouvés donnent, pour la solubilité, des chiffres nettement supérieurs à ceux indiqués par Schimmel. La représentation graphique (voir *fig. 4*), obtenue en portant en abscisses les températures et en ordonnées les quantités de  $\text{FeBr}^2$  (exprimées en grammes pour 100 grammes de solution), présente à  $22^{\circ},5$  un point anguleux avec, d'un côté une branche de courbe correspondant à  $\text{FeBr}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ , de l'autre côté un segment de droite correspondant à  $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ . Le point de transformation des deux hydrates est donc à  $22^{\circ},5$ .

Nous n'avons d'ailleurs jamais pu obtenir l'hydrate  $\text{FeBr}^2, 6\text{H}^2\text{O}$  au-dessus de cette température de  $22^{\circ},5$ .

#### Système binaire $\text{NH}^4\text{Br}-\text{H}^2\text{O}$ .

La détermination de la solubilité du bromure d'ammonium dans l'eau a été effectuée par Eder [8] en 1880, et plus récemment par A. Smith et Eastlack [9].

Nos résultats concordent avec ceux donnés par ces derniers et nous avons reproduit leur courbe dans la représentation du système ternaire  $\text{FeBr}^2\text{—NH}^4\text{Br—H}^2\text{O}$ .

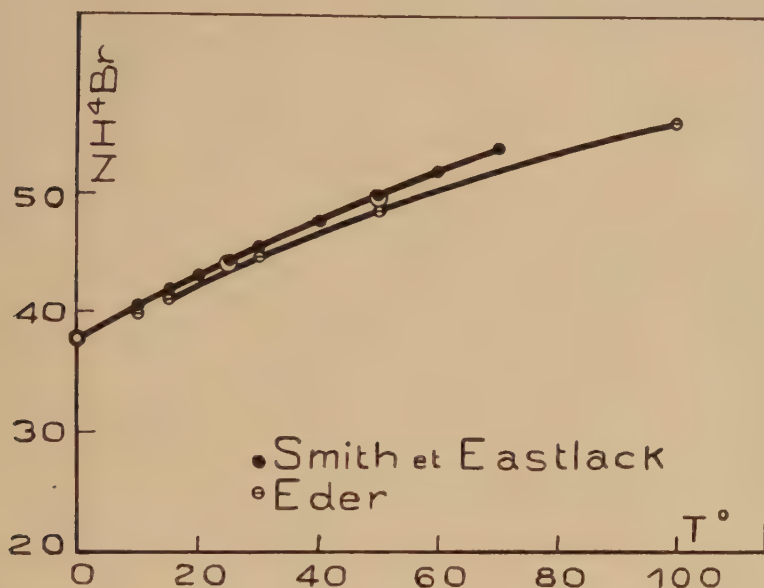


Fig. 5. — Système  $\text{NH}^4\text{Br—H}^2\text{O}$ .

#### Existence du sel double $\text{FeBr}^2, \text{NH}^4\text{Br}, 6\text{H}^2\text{O}$ .

Nous avons recherché le domaine d'existence du ferrobromure d'ammonium en étudiant les variations des solutions constantes avec la température.

Nous nous sommes assuré d'avoir bien, à chaque température, deux phases solides en présence, phases constituées soit par du bromure ferreux hexa ou tétrahydraté + sel double (points A), soit par du sel double + bromure d'ammonium (points B).

Pour les températures supérieures à  $45^\circ$ , ces deux

points A et B étaient confondus en un seul, le bromure double était décomposé à ces températures.

| TEM-<br>PÉRATURE. | Poids en grammes<br>dans 100 grammes<br>de solution. |                     | $\frac{\text{Mol. NH}^4\text{Br}}{\text{Mol. Fe Br}^2 + \text{Mol. NH}^4\text{Br}}$ |
|-------------------|------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|                   | Fe Br <sup>2</sup> .                                 | NH <sup>4</sup> Br. |                                                                                     |
|                   | POINTS A.                                            |                     |                                                                                     |
| 0°.....           | 51,0                                                 | 1,7                 | 0,069                                                                               |
| 16.....           | 55,2                                                 | 1,7                 | 0,066                                                                               |
| 25.....           | 55,1                                                 | 2,4                 | 0,087                                                                               |
| 30.....           | 56,2                                                 | 2,9                 | 0,104                                                                               |
| 35.....           | 55,2                                                 | 4,7                 | 0,160                                                                               |
| 40.....           | 54,9                                                 | 6,2                 | 0,201                                                                               |
| 45.....           | 55,5                                                 | 7,0                 | 0,217                                                                               |
| 50.....           | 55,7                                                 | 7,4                 | 0,258                                                                               |
|                   | POINTS B.                                            |                     |                                                                                     |
| 0°.....           | 47,3                                                 | 4,6                 | 0,178                                                                               |
| 13,3.....         | 46,5                                                 | 7,6                 | 0,265                                                                               |
| 25.....           | 47,8                                                 | 9,0                 | 0,294                                                                               |
| 30.....           | 49,3                                                 | 8,7                 | 0,280                                                                               |
| 35.....           | 51,8                                                 | 7,5                 | 0,243                                                                               |
| 40.....           | 54,8                                                 | 7,3                 | 0,226                                                                               |
| 45.....           | 55,5                                                 | 7,1                 | 0,219                                                                               |
| 50.....           | 55,7                                                 | 7,4                 | 0,258                                                                               |

Nous avons porté sur deux axes rectangulaires :

en ordonnées, les températures;

en abscisses, le rapport 
$$\frac{\text{Mol. NH}^4\text{Br}}{\text{Mol. Fe Br}^2 + \text{Mol. NH}^4\text{Br}}.$$

Cette représentation, qui a l'avantage de faire abstraction de l'eau, est indiquée figure 6.

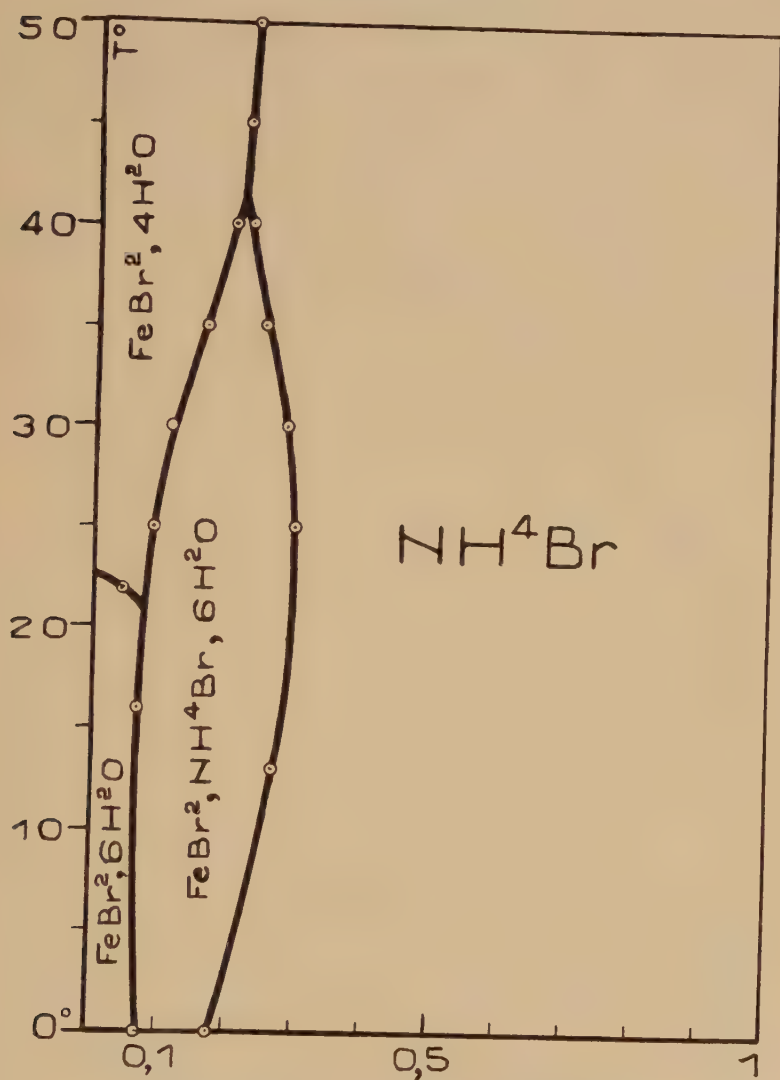


Fig. 6. — Existence du ferrobromure d'ammonium.

Le diagramme est constitué par deux branches de courbes qui se coupent au voisinage de  $41^\circ$ - $42^\circ$ . Au-dessus

de cette température, le ferrobromure d'ammonium disparaît, il est décomposé en ses deux constituants.

Ce résultat est confirmé par l'expérience suivante :

Une éprouvette en équilibre à  $35^{\circ}$ , contenant comme phase solide le sel  $\text{FeBr}^2, \text{NH}^4\text{Br}, 6\text{H}^2\text{O}$ , est soumise à un

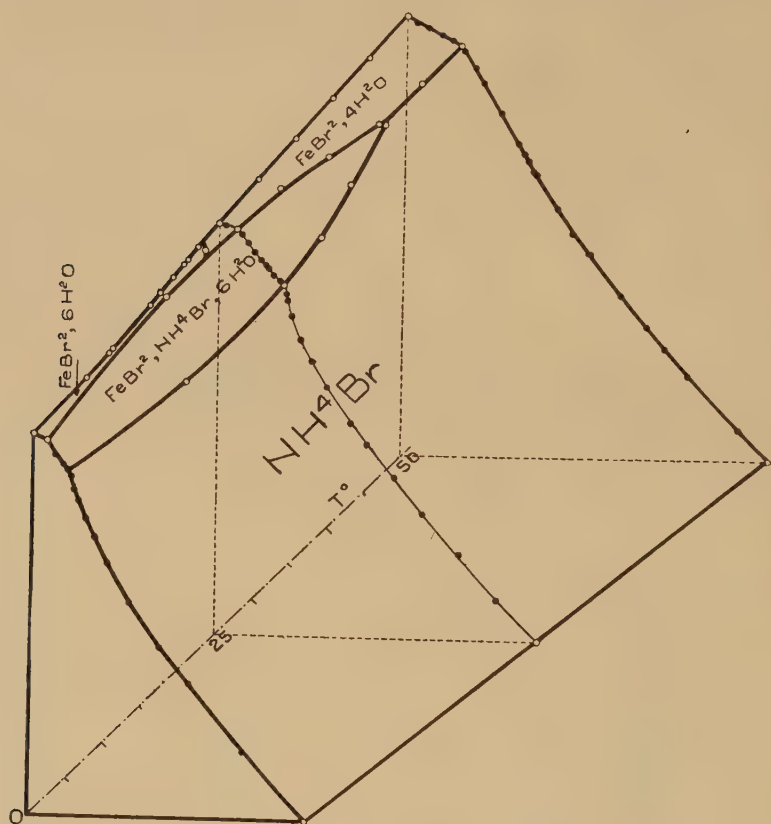


Fig. 7. — Diagramme  $\text{FeBr}^2$ — $\text{NH}^4\text{Br}$ — $\text{H}^2\text{O}$ . Surface de cristallisation.

réchauffement lent. Vers  $42^{\circ}$ , la phase solide vert clair change brusquement d'aspect en donnant naissance à deux espèces cristallines, l'une d'un vert plus foncé ( $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ ), l'autre blanche ( $\text{NH}^4\text{Br}$ ).

**Représentation graphique**  
**du système ternaire  $\text{FeBr}_2\text{—NH}_4\text{Br—H}_2\text{O}$ .**

L'ensemble des résultats précédents a été reporté sur un système de trois axes rectangulaires (*fig. 7*).

Il apparaît immédiatement que le ferrobromure d'ammonium ne prend naissance que dans des solutions très riches en bromure ferreux.

Sa zone d'existence présente un maximum d'amplitude pour les températures comprises entre  $15^\circ$  et  $25^\circ$ .



## ÉTUDE DU FERROBROMURE D'AMMONIUM



En faisant cristalliser, soit par évaporation à la température ordinaire, soit par refroidissement, une solution aqueuse contenant du bromure d'ammonium et du bromure ferreux, J. W. Retgers [1] n'avait obtenu que des cristaux blancs, *des squelettes en forme de feuilles de fougère*, suivant son expression, tout à fait semblables à ceux qu'il obtenait en partant simplement d'une solution de bromure d'ammonium.

Pour confirmer les résultats que nous avons obtenus par la méthode des solubilités, nous avons soumis à la cristallisation une série de solutions contenant des mélanges de quantités variables de bromure ferreux avec une quantité fixe de bromure d'ammonium.

Une solution aqueuse des deux bromures simples mélangés en proportion équimoléculaire laisse bien déposer, en premier lieu, des cristaux blancs identiques à ceux trouvés par J. W. Retgers et qui sont constitués uniquement par du bromure d'ammonium. Mais, si l'on prend la précaution d'extraire ces cristaux blancs au fur et à mesure de leur formation, il se dépose, en poursuivant l'évaporation, des cristaux vert pâle tout à fait semblables à ceux révélés par l'étude des solubilités.

Les mêmes cristaux furent ensuite obtenus directement en partant de solutions plus riches en sel ferreux. Une solution contenant 4 molécules de  $\text{FeBr}^2$  pour 1 molécule de  $\text{NH}^4\text{Br}$  laisse apparaître ces cristaux vert pâle dès

le début de la cristallisation. Pour les préparer, nous opérions de la façon suivante :

100 grammes de bromure ferreux et 8 grammes de bromure d'ammonium étaient dissous dans la quantité d'eau distillée suffisante pour avoir une dissolution complète. La solution ainsi obtenue, placée dans un dessiccateur à vide sulfurique rempli au préalable de gaz carbonique, était abandonnée à la cristallisation. De beaux cristaux, pouvant atteindre 1 centimètre de longueur, constitués par des prismes transparents, légèrement teintés en vert, se déposaient après un intervalle de temps de l'ordre de 24 heures.

Les nombreuses analyses effectuées sur ces cristaux après essorage et séchage entre feuilles de papier-filtre ont donné la moyenne suivante :

|                        |       |
|------------------------|-------|
| Fe %.. .....           | 13,42 |
| Br %.. .....           | 56,77 |
| NH <sup>4</sup> %..... | 4,28  |

alors que la théorie pour le sel  $\text{FeBr}^2$ ,  $\text{NH}^4\text{Br}$ ,  $6\text{H}^2\text{O}$  donne les chiffres ci-dessous. :

|                        |       |
|------------------------|-------|
| Fe %.. .....           | 13,24 |
| Br %.....              | 56,85 |
| NH <sup>4</sup> %..... | 4,27  |

#### **Examen au microscope polarisant.**

En faisant cristalliser par refroidissement sur une lame de verre une goutte de mélange contenant 4 molécules de bromure ferreux pour 1 molécule de bromure d'ammonium, nous avons essayé d'obtenir des cristaux uniques et nous avons examiné ces derniers au microscope polarisant.

Ils apparaissent sous la forme de petites lames à section rectangulaire, présentant de nombreuses mâcles. Les zones d'éclairement et d'extinction sont très nettes,



$\text{Fe Br}^2$ ,  $\text{NH}^4 \text{ Br}$ ,  $6 \text{ H}^2 \text{ O}$ .

montrant que leur système cristallin est beaucoup plus compliqué que ne semblait le laisser prévoir leur apparence régulière. Ils ont, en première approximation, une allure orthorhombique pseudo quadratique.

#### Examen aux rayons X.

Les cristaux de ferrobromure d'ammonium sont introduits, après avoir été finement pulvérisés, dans des tubes de Mark en verre de Lindemann. Ils présentent aux rayons X un diagramme de Debye et Scherrer caractéristique et nettement différent de ceux des deux bromures composants.

Ils apparaissent donc bien comme constituant une espèce définie.



Bromure  
d'ammonium.

Ferrobromure  
d'ammonium.

Bromure  
ferreux.

### Déshydratation.

Les cristaux de ferrobromure d'ammonium sont très hygroscopiques, mais ils abandonnent très facilement de l'eau lorsqu'ils sont placés dans une atmosphère desséchante.

Nous avons réalisé leur déshydratation complète et nous avons constaté qu'ils étaient susceptibles d'abandonner 6 molécules d'eau.

Une quantité déterminée du sel  $\text{FeBr}^2$ ,  $\text{NH}^4\text{Br}$ ,  $6\text{H}^2\text{O}$ , après avoir été soigneusement essorée et séchée entre feuilles de papier-filtre, puis pulvérisée, était mise dans un dessiccateur à vide, et nous suivions par des pesées la marche de la déshydratation.

Les résultats des opérations effectuées dans le vide sulfurique sont indiqués dans le Tableau XII.

En portant en abscisses les temps de séjour dans le dessiccateur et en ordonnées le nombre de molécules

d'eau perdues par une molécule du bromure double, on obtient la courbe figure 8.

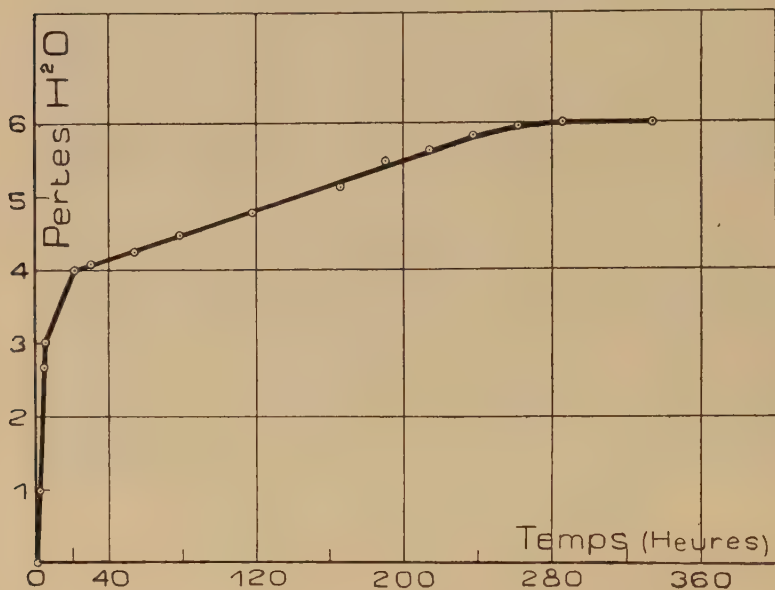


Fig. 8. — Déshydratation du ferrobromure d'ammonium.

Il apparaît ainsi que la déshydratation s'effectue en trois temps :

Trois molécules d'eau sont éliminées très rapidement (en moins de 6 heures).

Une quatrième molécule disparaît au bout de 24 heures.

Enfin, pour obtenir le sel complètement déshydraté, c'est-à-dire pour enlever les deux dernières molécules d'eau, il faut attendre 12 jours au moins.

Le ferrobromure d'ammonium complètement déshydraté, examiné aux rayons X, présente un diagramme différent de celui du sel hydraté, mais aussi différent de celui du bromure ferreux et de celui du bromure d'ammo-

nium. La déshydratation n'a donc pas amené la décomposition du sel en ses constituants.

La déshydratation s'accompagne d'un changement d'aspect du bromure double.

A 6 molécules d'eau il est vert pâle et les cristaux sont transparents.

A 3 molécules d'eau il est blanchâtre et les cristaux sont devenus opaques.

Complètement déshydraté, il se présente sous la forme d'une poudre jaunâtre.

Tout se passe comme si, à partir du composé  $\text{FeBr}^2$ ,  $\text{NH}^4\text{Br}$ ,  $6\text{H}^2\text{O}$ , prenaient naissance les trois corps



### Stabilité.

Les cristaux de ferrobromure d'ammonium exposés à l'air s'oxydent assez rapidement. Aussi nous avons dû constamment les préparer et les manipuler en atmosphère de gaz carbonique.

Nous avons comparé leur stabilité et, en particulier cette facile oxydation, à celle du bromure ferreux lui-même en mesurant la différence des vitesses d'absorption de l'oxygène par les deux sels.

Le ferrobromure d'ammonium et le bromure ferreux séchés dans les mêmes conditions, puis finement pulvérisés étaient introduits en quantités équivalentes <sup>(1)</sup> en  $\text{Fe}^{++}$  dans deux petits ballons (erlenmeyers) de 100 centi-

---

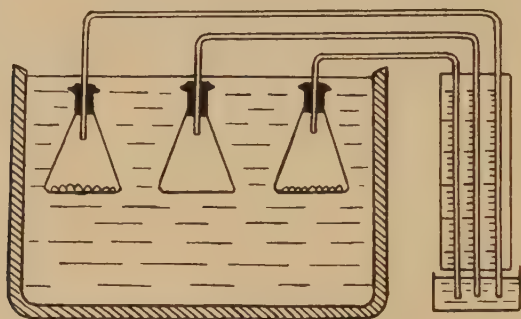
(1) Soit, par exemple, pour une série d'expériences :

2g, 11 de  $\text{FeBr}^2.\text{NH}^4\text{Br}.6\text{H}^2\text{O}$ ,

pour 1g, 44 de  $\text{FeBr}^2.4\text{H}^2\text{O}$ .

mètres cubes remplis d'oxygène sec. Un troisième ballon identique, rempli seulement d'oxygène sec, était destiné à servir de témoin.

Les trois ballons étaient placés dans un thermostat, chacun était relié par un fin tube de verre à un manomètre constitué par un tube de 2 millimètres de diamètre intérieur soigneusement calibré plongeant dans une cuve à toluène coloré.



Les sels contenus dans les ballons absorbaient de l'oxygène, provoquant ainsi une dépression correspondant à une ascension du toluène dans les tubes manométriques.

Les lectures de dénivellation étaient faites à la même température du thermostat ( $25^{\circ},1$ ).

Le manomètre témoin permettait d'effectuer les corrections dues aux variations de la température extérieure et de la pression atmosphérique.

Les résultats trouvés sont indiqués dans le Tableau XIII.

En portant en abscisses les temps d'oxydation et en ordonnées les dépressions exprimées en millimètres, on obtient, pour chaque sel, la courbe figurant les vitesses d'absorption (*fig. 9*).

Au début, l'absorption est la même, aux erreurs d'expé-

riences près, puis celle du bromure ferreux (courbe 1) augmente beaucoup plus rapidement que celle du ferrobromure d'ammonium (courbe 2).

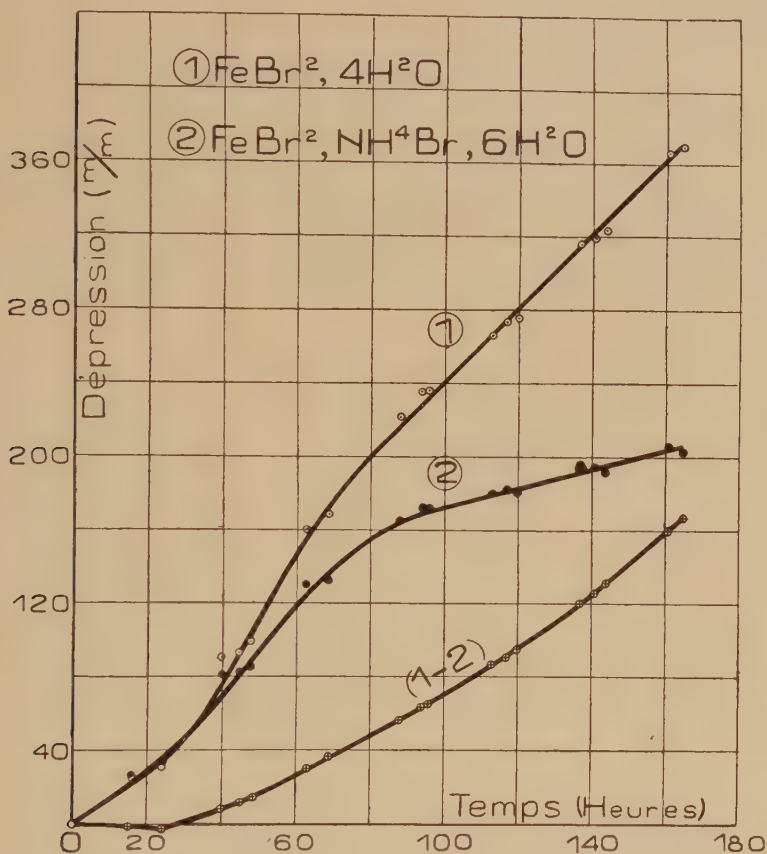


Fig. 9. — Stabilité-Oxydation du ferrobromure d'ammonium.

La différence des vitesses d'absorption croît régulièrement, et la courbe (1-2) tourne sa concavité vers le haut.

Le ferrobromure d'ammonium s'oxyde donc moins facilement que le bromure ferreux, autrement dit, il présente vis-à-vis de l'oxygène une plus grande stabilité.

Nous devons remarquer, en outre, qu'à la fin de l'expé-

rience, soit après 7 jours de contact environ, le bromure ferreux se présentait sous la forme d'une poudre brun foncé, alors que le ferrobromure d'ammonium était encore blanc jaunâtre.

### Représentation du ferrobromure d'ammonium.

La formule dualistique  $\text{FeBr}^2, \text{NH}^4\text{Br}, 6\text{H}^2\text{O}$  montre bien la juxtaposition des molécules de bromures simples à partir desquelles ce composé prend naissance, mais nous nous sommes demandé si une notation unitaire ne pourrait pas mieux représenter ses propriétés et sa constitution.

**I. Remplacement des molécules d'eau par des molécules de bases organiques.** — Nous avons essayé de remplacer une ou plusieurs des molécules d'eau du ferrobromure d'ammonium par une ou plusieurs molécules de pyridine.

La méthode employée est, en tous points, analogue à celle utilisée par M. G. Spacu [10] pour la préparation des ammines des sels doubles. On laissait agir pendant 24 ou 48 heures quelques centimètres cubes de pyridine anhydre, en solution dans de la benzine distillée entre 60 et 80°, sur le ferrobromure d'ammonium finement pulvérisé (1).

Quelles que soient les nombreuses concentrations employées, nous n'avons jamais réussi à isoler les sels envisagés. En effet, si la composition des produits obtenus nous permettait de penser au remplacement de 2 molécules d'eau par 2 molécules de pyridine, leur

---

(1) La benzine joue le rôle de dissolvant, elle dilue la pyridine, elle empêche une réaction trop violente entre la base et la substance, mais elle n'a aucun rôle propre dans la réaction.

Les molécules d'eau sont prises par l'excès de pyridine ajouté.

examen aux rayons X a montré, chaque fois, la présence d'un mélange constitué, d'une part par du bromure d'ammonium et, d'autre part, par le sel résultant de l'action de la pyridine sur le bromure ferreux seul.

La même expérience effectuée sur le sel complètement déshydraté nous a conduit au même résultat.

Sous l'action de la pyridine, le ferrobromure d'ammonium est décomposé en ses constituants et la pyridine réagit uniquement sur le bromure ferreux.

**II. Migration des ions sous l'influence d'un champ électrique.** — M. C. Duval a indiqué [11] une nouvelle méthode d'étude des complexes.

« Un tube en U..... possédant deux robinets parallèles, contient, à sa base, la substance soluble et électrolyte dont on cherche la structure. Le remplissage est fait jusqu'au niveau des deux robinets bien dégraissés qui restent fermés dans toute la suite. Après rinçage soigné des deux branches, celles-ci sont remplies d'un électrolyte convenable dont la nature est fixée dans chaque cas particulier par la nature des ions que l'on veut déceler. Deux électrodes affleurent le liquide de chaque branche et sont mises en communication avec le secteur continu à 110 volts.... »

Après un temps de passage pouvant varier de 10 minutes à 4 heures, on détermine, dans chacune des branches, la nature des ions qui ont traversé le boisseau du robinet sous l'influence du champ électrique.

Nous avons employé cette méthode pour différentes concentrations du ferrobromure d'ammonium.

En solution diluée, ce sel est complètement dissocié en ses ions : le  $\text{Fe}^{+++}$  et le  $\text{NH}_4^+$  se dirigent uniquement du côté cathodique, tandis que le  $\text{Br}^-$  va vers l'anode.

Pour des solutions saturées en ferrobromure d'ammo-

nium et pour le mélange composé par 4 molécules de bromure ferreux pour 1 molécule de bromure d'ammonium, mélange dans lequel cristallise le bromure double, nous avons obtenu du fer à la fois du côté anodique et du côté cathodique. Cependant, ces résultats ne nous permettent pas de conclure. En effet, si A et B représentent les constituants, la formation du sel complexe pourrait se représenter par



Par loi d'action de masse, un excès de A entraînerait un déplacement de l'équilibre vers la droite, c'est-à-dire vers la formation du complexe AB, la même chose devrait se produire si l'on opérait avec un excès de B. Or, si nous avons pu obtenir du fer à l'anode dans des solutions contenant une grosse quantité de sel ferreux par rapport au bromure d'ammonium, nous n'avons jamais pu en déceler pour des mélanges riches en bromure d'ammonium et pauvres en bromure ferreux.

**III. Détermination du nombre d'ions par la méthode de l'abaissement des points d'eutexie.** — M. J. Müller avait observé [12] que la température de fusion d'un eutectique s'abaissait d'une façon sensiblement linéaire, par addition d'électrolytes ou de non-électrolytes, et qu'il était possible de déterminer par extrapolation *l'abaissement moléculaire à l'origine*, c'est-à-dire l'abaissement moléculaire pour une concentration très petite.

Ses résultats l'avait amené à formuler la règle suivante : « Les non-électrolytes ajoutés à un eutectique glace-sel donnent le même abaissement moléculaire à l'origine (abaissement moléculaire simple).

« Pour les électrolytes, l'abaissement moléculaire à l'origine est simple, double, ou triple..., suivant que leur molécule renferme 1, 2, 3, ... ions autres que ceux contenus dans l'eutectique. »

Dans le cas de l'eutectique glace-nitrate de potassium, J. Müller a déterminé que l'abaissement moléculaire à l'origine était pratiquement égal à 16,5 pour les non-électrolytes et pour les électrolytes qui ont un ion commun avec le sel de fond de l'eutectique.

Nous avons utilisé cette méthode pour étudier l'abaissement de la température de fusion de l'eutectique glace-nitrate de potassium par addition du sel  $\text{FeBr}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ .

Nous avons tenu compte de l'eau d'hydratation, rapportant chaque fois les résultats à la quantité ( $p$ ) de sel anhydre ajouté à 100 grammes d'eau. Les abaisssements ( $\Delta$ ) croissent régulièrement avec la concentration.

Si  $M$  désigne la masse moléculaire du ferrobromure d'ammonium anhydre, l'abaissement moléculaire  $K$  est donné par la formule

$$K = \frac{\Delta M}{p}.$$

Pour avoir l'abaissement moléculaire à l'origine, nous avons tracé la courbe (*fig. 10*) donnant les abaisssements moléculaires en fonction des concentrations  $\frac{p}{M}$ .

L'abaissement moléculaire à l'origine est voisin de 84, c'est-à-dire sensiblement quintuple de celui que donnerait un électrolyte ayant un ion commun avec le nitrate de potassium. Il existe donc 5 ions en solution.

$$\text{Pour } \text{FeBr}_2, \text{NH}_4\text{Br}, 6\text{H}_2\text{O}, \quad K_0 = 84 = 5 \times 16,8.$$

Avec des concentrations plus élevées contenant jusqu'à  $0,030$  de sel pour 100 grammes d'eau, les abaisssements moléculaires que nous avons trouvés restaient constants et voisins de 91 (Tableau XIV); ce qui indique bien qu'en solution le ferrobromure d'ammonium est complètement dissocié en ses ions.

En résumé, le ferrobromure d'ammonium se présente comme un véritable composé d'addition très facilement décomposable en solution.

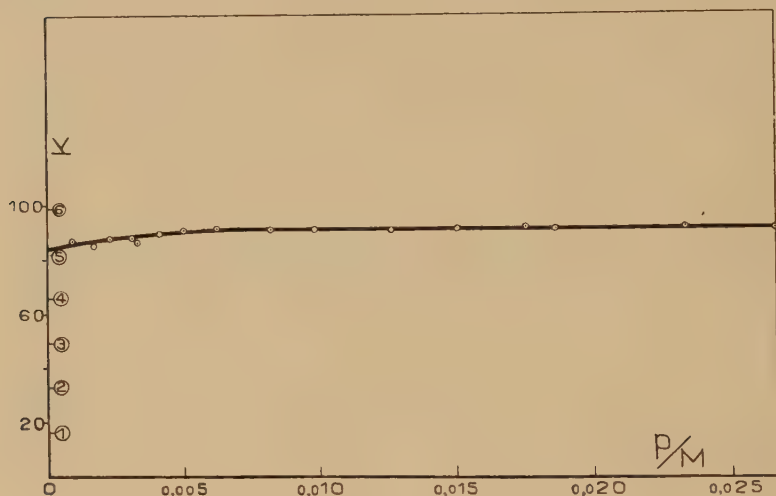


Fig. 10. — Abaissement des points d'eutexie.

Aucun noyau, aucun bloc complexe n'a pu être mis en évidence dans sa molécule; le fer, le brome et l'ammonium le constituant ne sont pas dissimulés à leurs réactifs habituels et, par conséquent, ne semblent pas être engagés dans des ions complexes. Il nous paraît donc préférable de conserver la notation dualistique  $\text{FeBr}^2$ ,  $\text{NH}^4\text{Br}$ ,  $6\text{H}^2\text{O}$ .



## SYSTÈME TERNAIRE $\text{FeBr}^2 - \text{LiBr} - \text{H}^2\text{O}$ .

---

L'action du bromure ferreux sur le bromure de lithium ne semble pas encore avoir été étudiée. Nous n'avons retrouvé aucun travail sur ce sujet et aucune espèce cristalline ne paraît avoir été signalée entre ces deux bromures.

Nous avons étudié le système ternaire  $\text{FeBr}^2\text{-LiBr-H}^2\text{O}$  de la même façon que le système  $\text{FeBr}^2\text{-NH}^4\text{Br-H}^2\text{O}$  par la méthode des solubilités aux températures de  $0^\circ$ ,  $25^\circ$  et  $50^\circ$ .

Le bromure de lithium est beaucoup plus soluble dans l'eau que le bromure d'ammonium. A  $25^\circ$ , 100 grammes d'eau dissolvent respectivement 77<sup>g</sup>,9 de  $\text{NH}^4\text{Br}$  et 159<sup>g</sup>,1 de  $\text{LiBr}$ .

Il est également beaucoup plus hygroscopique que le  $\text{NH}^4\text{Br}$ . Aussi l'essorage et le séchage des phases solides demandent-ils plus de précautions. Fréquemment, pour le séchage, nous avons dû recourir à un courant de gaz carbonique sec.

### Expériences à $0^\circ$ .

Des additions successives de bromure de lithium à une solution saturée de bromure ferreux provoquent tout d'abord un abaissement régulier de la solubilité de ce dernier. La phase solide est constituée par l'hydrate  $\text{FeBr}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ .

Quand la teneur de la solution en bromure de lithium devient supérieure à 29<sup>g</sup>,8 pour 100 grammes de solution, la phase solide change d'aspect; l'hydrate  $\text{FeBr}^2, 6\text{H}^2\text{O}$  se transforme en hydrate  $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ .

La concentration en bromure de lithium continuant à croître, celle du bromure ferreux continue à décroître jusqu'à un nouveau point anguleux correspondant à la présence simultanée de deux phases solides dans l'éprouvette.

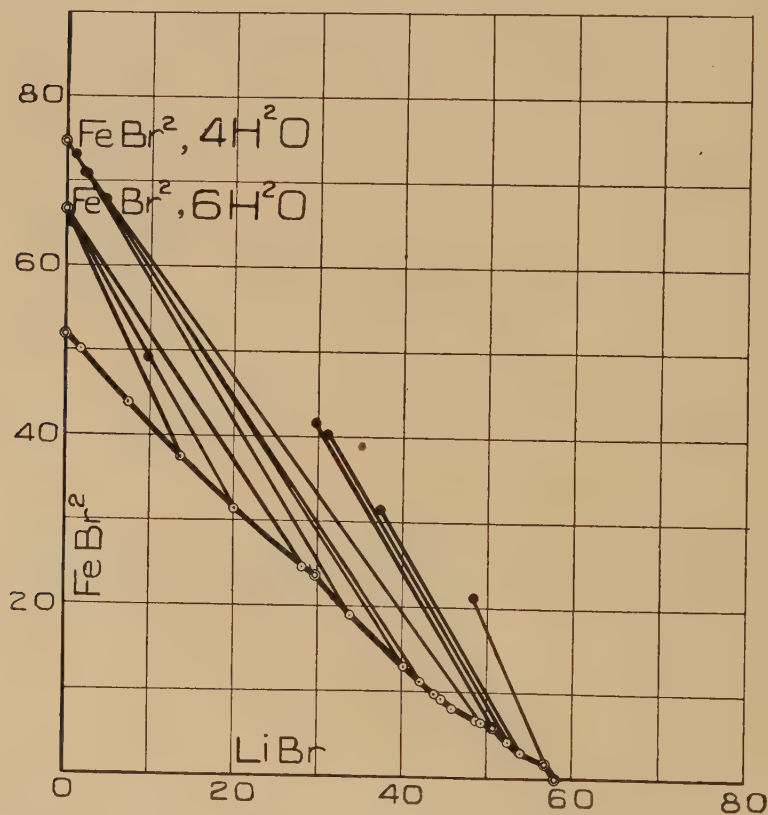


Fig. 11. — Système  $\text{FeBr}_2$  —  $\text{LiBr}$  —  $\text{H}_2\text{O}$ . Expériences à  $0^\circ$ .

A partir de ce point, les phases solides qui se déposent n'ont plus une composition fixe, celle-ci varie avec la composition de la phase liquide. Le dépôt solide est constitué par des cristaux mixtes des deux bromures.

Ces cristaux mixtes apparaissent au microscope sous

la forme de très fines aiguilles très légèrement teintées en vert. Ils sont très hygroscopiques.

Dans la dernière partie de la courbe, la phase solide est constituée par l'hydrate  $\text{LiBr}, 3\text{H}_2\text{O}$ .

#### Expériences à 25°.

Une solution saturée de bromure ferreux à 25° laisse déposer comme phase solide l'hydrate  $\text{FeBr}^2, 4\text{H}_2\text{O}$ .

A mesure que la concentration en bromure de lithium augmente, la solubilité du bromure ferreux diminue régulièrement jusqu'à un minimum. Elle croît ensuite jusqu'à un point correspondant à la transformation de l'hydrate  $\text{FeBr}^2, 4\text{H}_2\text{O}$  en hydrate  $\text{FeBr}^2, 2\text{H}_2\text{O}$ .

Passé ce point la diminution de solubilité se poursuit avec comme phase solide  $\text{FeBr}^2, 2\text{H}_2\text{O}$ .

Deux points anguleux délimitent ensuite une zone



Cristaux mixtes.

dans laquelle la phase solide est constituée par des cristaux mixtes comme à 0°.

Ces cristaux mixtes à 25° ont une teneur en  $\text{FeBr}^2$  inférieure à celle des cristaux mixtes obtenus à 0°.

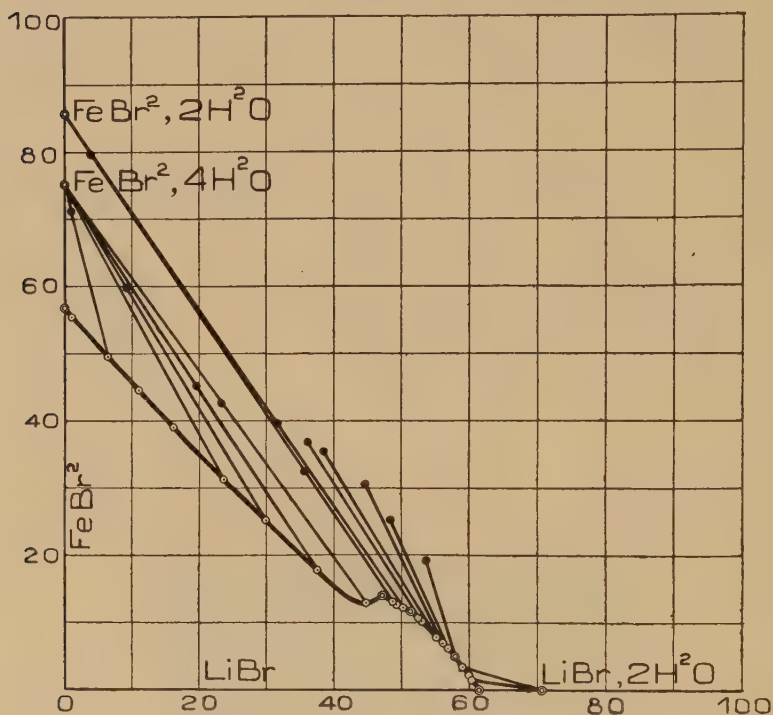


Fig. 12. — Système  $\text{FeBr}^2 - \text{LiBr} - \text{H}^2\text{O}$ . Expériences à 25°.

Une quatrième branche de courbe correspond à une phase solide formée uniquement de l'hydrate  $\text{LiBr}, 2\text{H}^2\text{O}$ .

#### Expériences à 50°.

A cette température la courbe de solubilité présente la même allure générale que celle à 25°.

Elle comprend quatre branches de courbes correspondant aux quatre phases solides suivantes :

1° hydrate  $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ ;

2<sup>o</sup> hydrate  $\text{FeBr}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ ;

3<sup>o</sup> cristaux mixtes;

4<sup>o</sup> hydrate  $\text{LiBr}, \text{H}^2\text{O}$ .

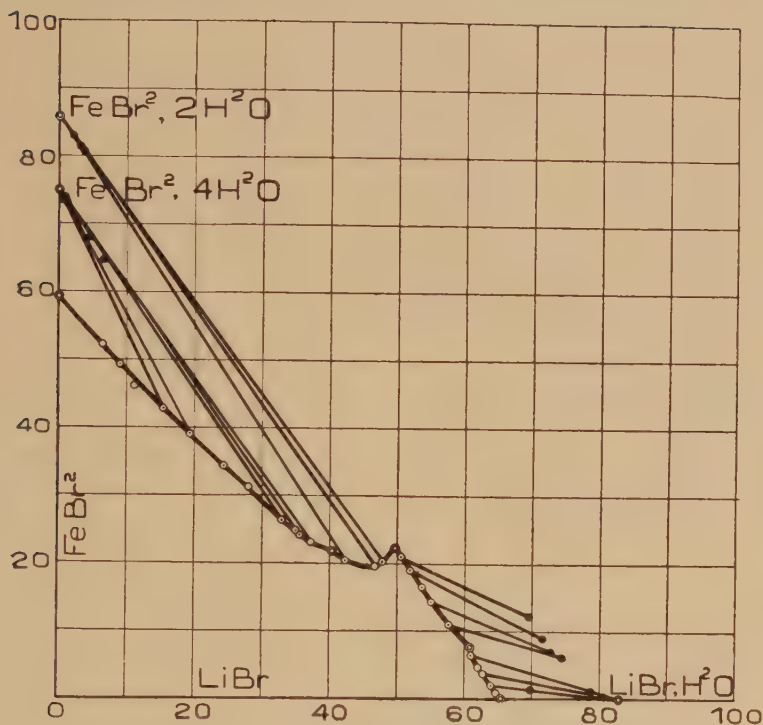


Fig. 13. — Système  $\text{FeBr}^2 - \text{LiBr} - \text{H}^2\text{O}$ . Expériences à 50°.

La teneur en bromure ferreux des cristaux mixtes a encore diminué. Ils ont perdu leur teinte légèrement verte et sont devenus complètement blancs.

#### Système binaire $\text{LiBr} - \text{H}^2\text{O}$ .

La solubilité du bromure de lithium dans l'eau a été étudiée par Huttig et Reutscher [13]. Ces auteurs ont mis en évidence quatre phases solides.

Au-dessous de 4°, l'hydrate  $\text{LiBr}, 3\text{H}^2\text{O}$  se dépose.

De  $4^{\circ}$  à  $32^{\circ}$ , c'est l'hydrate  $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  qui prend naissance.

Au-dessus de  $32^{\circ}$ , il se transforme en hydrate  $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Et à partir de  $159^{\circ}$  on obtient le bromure de lithium anhydre.

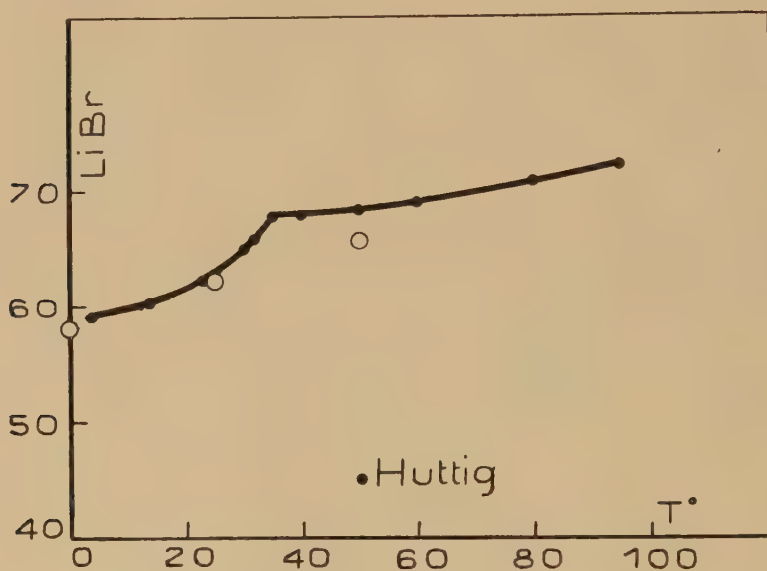


Fig. 14. — Système  $\text{LiBr} - \text{H}_2\text{O}$ .

Dans l'étude des courbes de solubilité à  $0^{\circ}$ ,  $25^{\circ}$  et  $50^{\circ}$ , nous avons bien retrouvé les trois hydrates mentionnés par Huttig et Reutscher, mais à  $50^{\circ}$  la solubilité que nous avons trouvée est nettement inférieure à celle qu'ils indiquent.

#### Représentation graphique du système ternaire $\text{FeBr}_2 - \text{LiBr} - \text{H}_2\text{O}$ .

Pour pouvoir représenter ce système ternaire sur un diagramme à trois dimensions, nous avons déterminé, par tâtonnements, les points de transformation de

$\text{FeBr}^2, 6\text{H}^2\text{O}$  en  $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$  et de  $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$  en  $\text{FeBr}^2, 2\text{H}^2\text{O}$  pour différentes températures.

Le  $\text{FeBr}^2, 2\text{H}^2\text{O}$  semble prendre naissance au voisinage de  $19^\circ$ . En effet, une portion de courbe de solubilité tracée

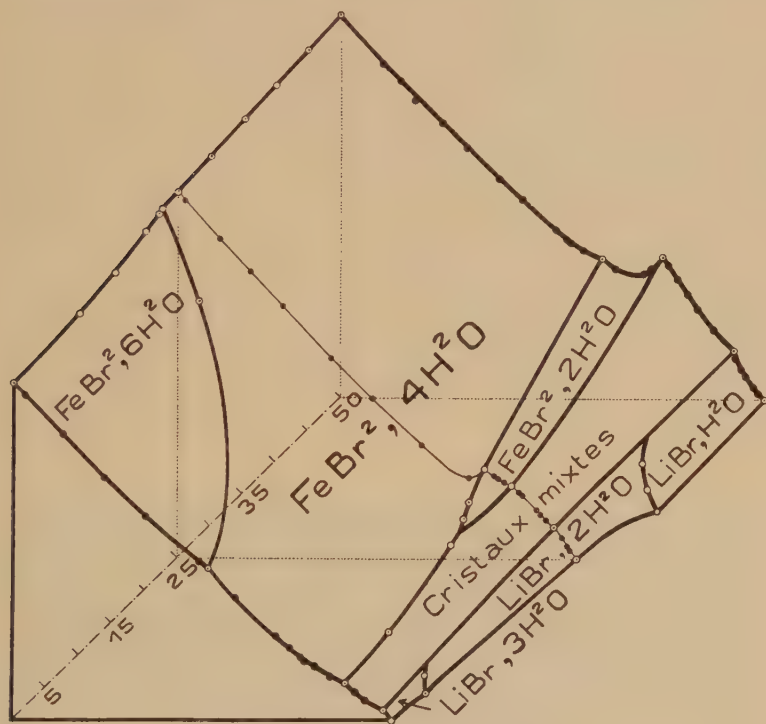


Fig. 15. — Diagramme  $\text{FeBr}^2$ — $\text{LiBr}$ — $\text{H}^2\text{O}$ . Surface de cristallisation.

à  $17^\circ,5$  montre la présence d'un point anguleux correspondant aux deux phases solides  $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$  + cristaux mixtes, tandis que la courbe à  $20^\circ$  donne un point correspondant au dépôt  $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$  +  $\text{FeBr}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ .

#### Examen des cristaux mixtes aux rayons X.

Les isothermes de solubilité ont mis en évidence à  $0^\circ$ ,  $25^\circ$  et  $50^\circ$  une portion de courbe correspondant à une

phase solide dont la composition varie avec celle de la solution.

Nous avons prélevé deux échantillons de ces phases solides :

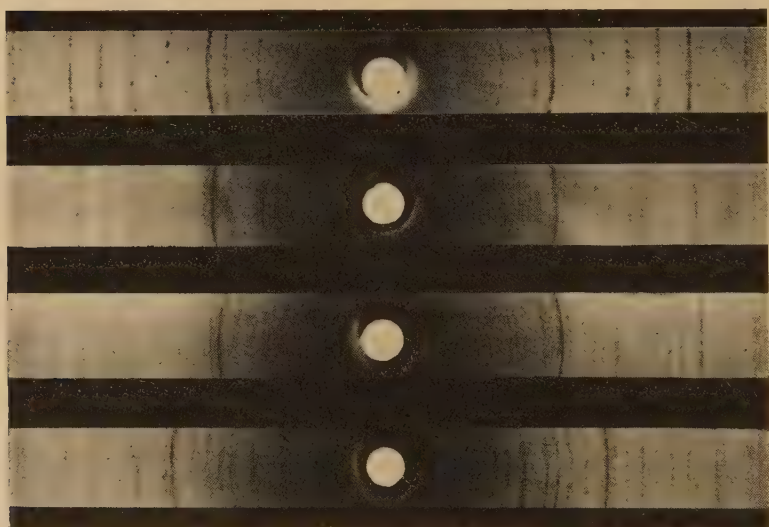
— l'un (A), riche en bromure ferreux de composition

|                          |      |
|--------------------------|------|
| FeBr <sup>2</sup> %..... | 36,8 |
| LiBr %.....              | 36,0 |

— l'autre (B), plus pauvre en bromure ferreux avec une teneur

|                          |      |
|--------------------------|------|
| FeBr <sup>2</sup> %..... | 15,2 |
| LiBr %.....              | 54,7 |

Soigneusement séchés dans un courant de CO<sup>2</sup> sec, ces différents cristaux furent finement pulvérisés et introduits dans des tubes en verre de Lindemann. Ils furent ensuite examinés aux rayons X, en utilisant soit une anticathode de fer, soit une anticathode de cobalt.



Les diagrammes des deux échantillons présentent toutes les raies du bromure de lithium; mais aussi quelques

raies supplémentaires. Ces dernières sont très faibles et légèrement floues dans le cas de l'échantillon (B), mais elles sont très visibles et bien nettes dans le cas de l'échantillon (A) contenant une plus grande proportion de bromure ferreux.

Ces raies supplémentaires ne peuvent pas être attribuées à des cristaux de bromure ferreux. Il est certain que l'on ne se trouve pas en présence d'un mélange de bromure ferreux et de bromure de lithium. Par contre, les diagrammes observés permettent l'hypothèse de cristaux mixtes.

Ces cristaux mixtes auraient la même structure que le bromure de lithium, mais la présence du bromure ferreux créerait une sorte de surstructure analogue à celle qui existe dans le cas des sels complexes de cuivre et d'ammonium [20].

---

## SYSTÈME TERNAIRE $\text{FeBr}^2 - \text{KBr} - \text{H}^2\text{O}$ .

---

L'action du bromure ferreux sur le bromure de potassium n'avait pas été étudiée jusqu'ici.

Des solutions aqueuses contenant des mélanges de bromure ferreux et de bromure de potassium en proportion variable ont toujours laissé déposer par cristallisation dans le vide sulfurique des cristaux de ces deux bromures simples. Jamais il n'y a eu formation d'une combinaison entre ces deux sels.

Nous avons essayé également d'opérer en présence d'acide bromhydrique libre dans le mélange, mais pour tous les essais nous n'avons obtenu que du bromure ferreux et du bromure de potassium comme dépôts solides.

Le bromure ferreux paraissait être sans action vis-à-vis du bromure de potassium. L'étude de l'équilibre du système ternaire  $\text{FeBr}^2 - \text{KBr} - \text{H}^2\text{O}$  a confirmé cette inactivité.

Nous avons déterminé les courbes de solubilité aux quatre températures de  $0^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $40^\circ$  et  $70^\circ$  et il nous a été impossible de mettre en évidence une espèce cristalline autre que les deux bromures simples.

### Expériences à $0^\circ$ .

Si l'on introduit dans une solution saturée de bromure ferreux de petites quantités successivement croissantes de bromure de potassium, la quantité de bromure ferreux

dissous diminue régulièrement à mesure que la teneur en bromure de potassium augmente et la phase solide correspondante est constituée par l'hydrate  $\text{FeBr}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ .

Très rapidement la solution devient saturée en bromure de potassium et elle correspond alors au dépôt, comme phases solides, de deux espèces chimiques distinctes : l'une verte ( $\text{FeBr}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ ), l'autre blanche ( $\text{KBr}$ ).

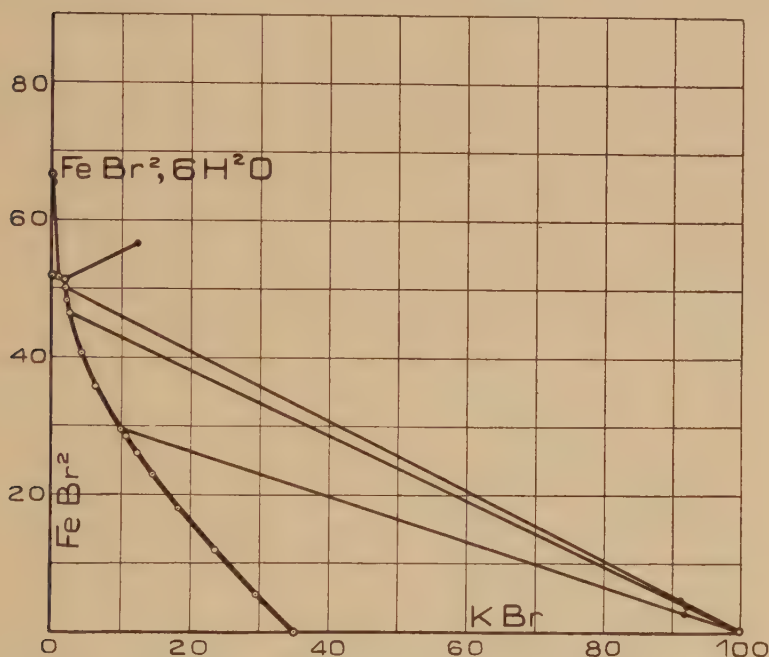


Fig. 16. — Système  $\text{FeBr}^2$ — $\text{KBr}$ — $\text{H}^2\text{O}$ . Expériences à 0°.

L'isotherme comprend ensuite une portion de courbe représentant l'augmentation de la solubilité du bromure de potassium en présence de quantités décroissantes de bromure ferreux. La phase solide est uniquement constituée par du  $\text{KBr}$ .

Le diagramme correspondant à ces expériences de 0° est représenté figure 16.

### Expériences à 25°.

Comme dans les expériences à 0°, l'addition de bromure de potassium à une solution saturée de bromure ferreux amène une diminution de la solubilité de ce dernier, mais la phase solide en équilibre est alors constituée par l'hydrate  $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ .

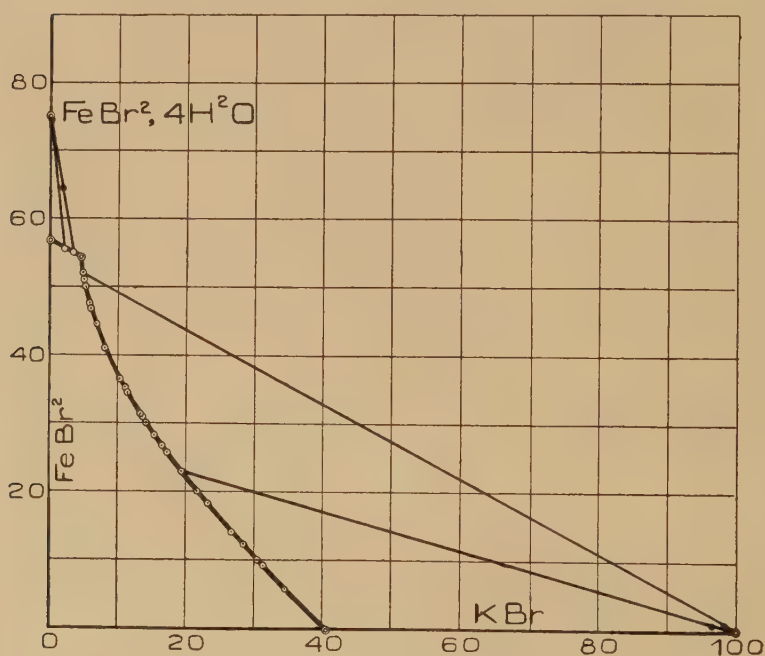


Fig. 17. — Système  $\text{FeBr}^2$ — $\text{KBr}$ — $\text{H}^2\text{O}$ . Expériences à 25°.

Un seul point anguleux a pu être mis en évidence et la deuxième partie de la courbe correspond au dépôt de  $\text{KBr}$  dans la phase solide.

Les résultats sont représentés par la figure 17.

### Expériences à 40°.

L'allure générale de la courbe de solubilité à 40° (fig. 18) est identique à celle obtenue à 25°. Un seul point

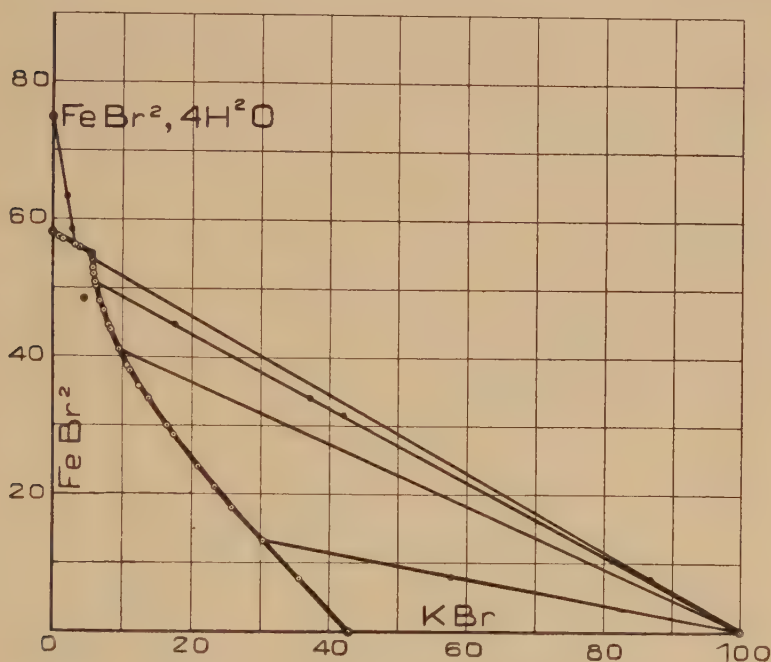


Fig. 18. — Système  $\text{FeBr}_2$ — $\text{KBr}$ — $\text{H}_2\text{O}$ . Expériences à 40°.

anguleux délimite encore deux portions de courbes correspondant aux deux phases solides suivantes :

- 1°  $\text{FeBr}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ .
- 2°  $\text{KBr}$ .

### Expériences à 70°.

Aucune combinaison entre le bromure ferreux et le bromure de potassium n'a pu être mise en évidence. L'isotherme comprend uniquement deux branches de

courbes et les phases solides se déposant sont constituées respectivement par l'hydrate  $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$  et par  $\text{KBr}$ .

Les résultats sont représentés dans la figure 19.

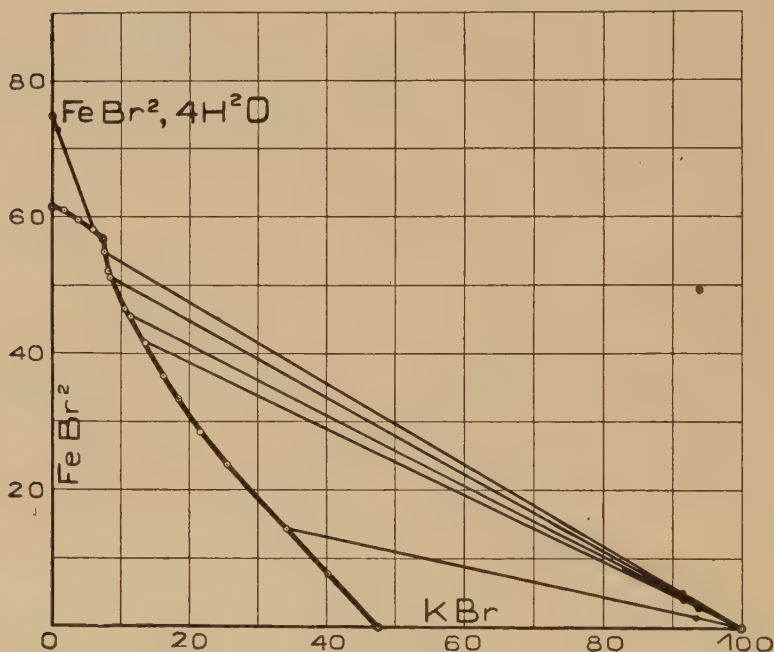


Fig. 19. — Système  $\text{FeBr}^2 - \text{KBr} - \text{H}^2\text{O}$ . Expériences à  $70^\circ$ .

### Système binaire $\text{KBr} - \text{H}^2\text{O}$ .

Le bromure de potassium cristallise toujours à l'état anhydre. Sa solubilité dans l'eau a été étudiée par Flöttmann en 1828 [14], par Scott et Durham [15] en 1930, par Ricci [16] en 1934, et, tout récemment, par H. Hering [17].

Les résultats que nous avons obtenus en dressant les

courbes de solubilité concordent exactement avec ceux donnés par ces différents auteurs.

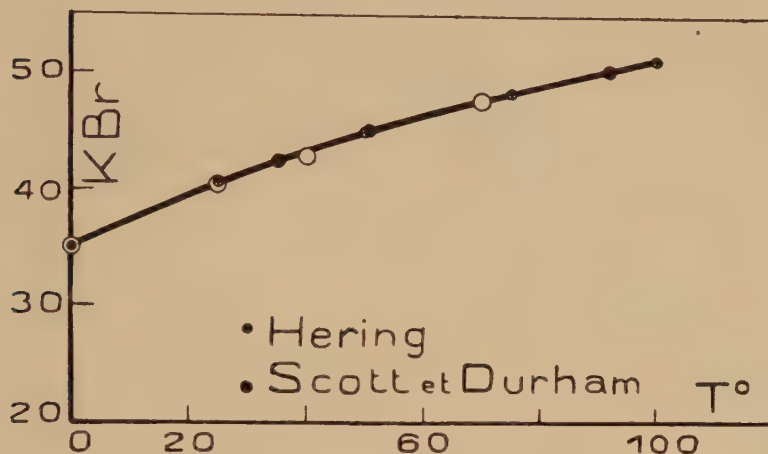


Fig. 20. — Système KBr — H<sup>2</sup>O.

### Représentation graphique du système ternaire FeBr<sup>2</sup>—KBr—H<sup>2</sup>O.

Le diagramme à trois dimensions (*fig. 21*) comporte seulement trois zones de cristallisation :

- L'une correspondant au dépôt de FeBr<sup>2</sup>, 6H<sup>2</sup>O;
- La deuxième, au dépôt de FeBr<sup>2</sup>, 4H<sup>2</sup>O,
- Et la troisième, beaucoup plus vaste que les deux premières, correspondant au dépôt de KBr.

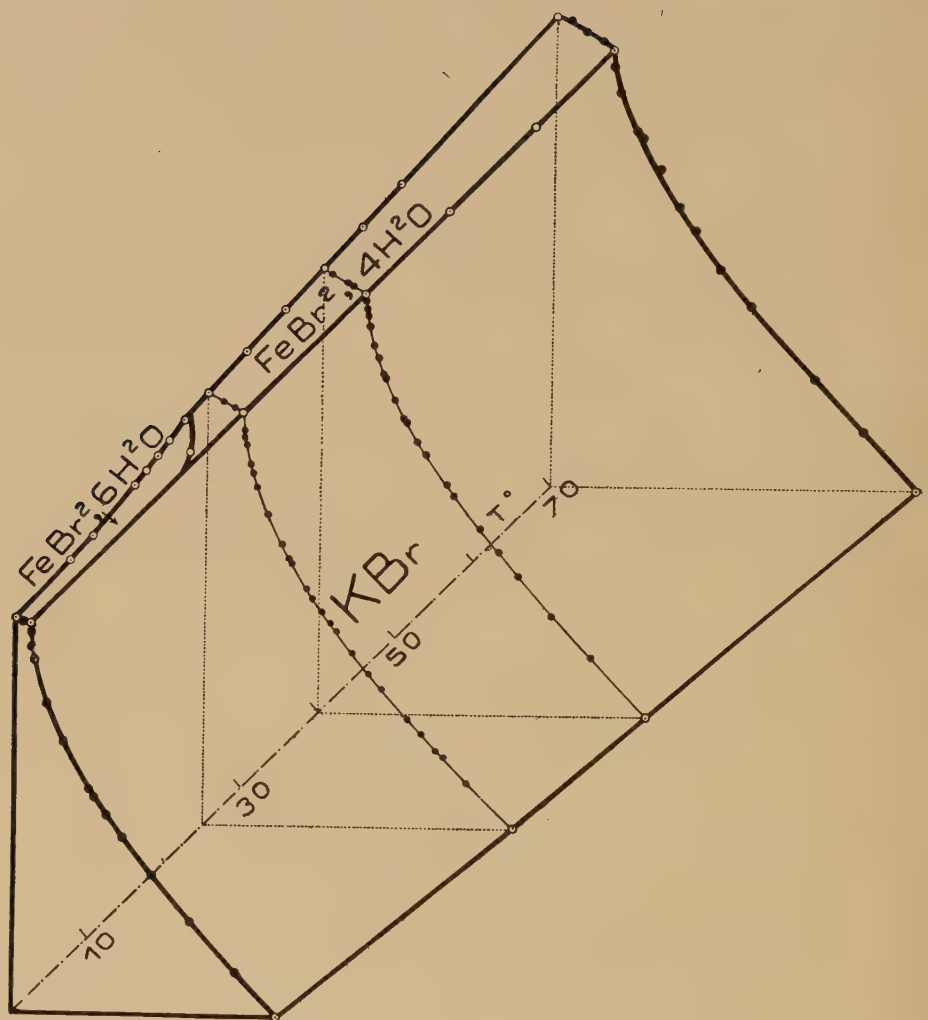


Fig. 21. — Diagramme  $\text{FeBr}_2$ - $\text{KBr}$ - $\text{H}_2\text{O}$ . Surface de cristallisation.

## RÉSULTATS NUMÉRIQUES.

Tous les résultats sont exprimés par les poids en grammes  
de sels anhydres dissous dans 100 grammes de solution.

TABLEAU I.  
*Système*  $\text{FeBr}^2\text{—NH}^4\text{Br—H}^2\text{O}$ .

| Expériences à 0°.          |                   |                          |                                             |                                                                                                   |
|----------------------------|-------------------|--------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| DÉSIGNATION<br>des points. | $\text{FeBr}^2$ . | $\text{NH}^4\text{Br}$ . | NOMBRE<br>de phases solides<br>en présence. | NATURE<br>des phases solides.                                                                     |
| 1....                      | 51,9              | 0                        | 1                                           | $\text{FeBr}^2, 6 \text{H}^2\text{O}$                                                             |
| 2....                      | 51,0              | 1,7                      | 2                                           | $\text{FeBr}^2, 6 \text{H}^2\text{O} + \text{FeBr}^2, \text{NH}^4\text{Br}, 6 \text{H}^2\text{O}$ |
| 3....                      | 50,7              | 2,2                      | 1                                           | $\text{FeBr}^2, \text{NH}^4\text{Br}, 6 \text{H}^2\text{O}$                                       |
| 4....                      | 49,3              | 3,0                      | 1                                           | »                                                                                                 |
| 5....                      | 47,9              | 4,1                      | 1                                           | »                                                                                                 |
| 6....                      | 47,3              | 4,6                      | 2                                           | $\text{FeBr}^2, \text{NH}^4\text{Br}, 6 \text{H}^2\text{O} + \text{NH}^4\text{Br}$                |
| 7....                      | 46,4              | 5,0                      | 1                                           | $\text{NH}^4\text{Br}$                                                                            |
| 8....                      | 44,5              | 5,6                      | 1                                           | »                                                                                                 |
| 9....                      | 43,2              | 6,2                      | 1                                           | »                                                                                                 |
| 10....                     | 40,5              | 7,2                      | 1                                           | »                                                                                                 |
| 11....                     | 38,0              | 8,5                      | 1                                           | »                                                                                                 |
| 12....                     | 34,5              | 10,2                     | 1                                           | »                                                                                                 |
| 13....                     | 29,2              | 13,3                     | 1                                           | »                                                                                                 |
| 14....                     | 23,2              | 17,5                     | 1                                           | »                                                                                                 |
| 15....                     | 18,4              | 21,7                     | 1                                           | »                                                                                                 |
| 16....                     | 9,2               | 29,1                     | 1                                           | »                                                                                                 |
| 17....                     | 0                 | 37,6                     | 1                                           | »                                                                                                 |

TABLEAU II.  
Système  $\text{FeBr}^2\text{—NH}^4\text{Br—H}^2\text{O}$ .

| Expériences à 25°.         |                   |                          |                                             |                                                                                                 |
|----------------------------|-------------------|--------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| DÉSIGNATION<br>des points. | $\text{FeBr}^2$ . | $\text{NH}^4\text{Br}$ . | NOMBRE<br>de phases solides<br>en présence. | NATURE<br>des phases solides.                                                                   |
| 1....                      | 56,7              | 0                        | I                                           | $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$                                                            |
| 2....                      | 56,5              | 0,5                      | I                                           | »                                                                                               |
| 3....                      | 55,5              | 2,0                      | I                                           | »                                                                                               |
| 4....                      | 55,1              | 2,4                      | 2                                           | $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O} + \text{FeBr}^2, \text{NH}^4\text{Br}, 6\text{H}^2\text{O}$ |
| 5....                      | 54,7              | 2,9                      | I                                           | $\text{FeBr}^2, \text{NH}^4\text{Br}, 6\text{H}^2\text{O}$                                      |
| 6....                      | 53,7              | 3,7                      | I                                           | »                                                                                               |
| 7....                      | 52,3              | 4,7                      | I                                           | »                                                                                               |
| 8....                      | 52,1              | 5,0                      | I                                           | »                                                                                               |
| 9....                      | 51,1              | 5,6                      | I                                           | »                                                                                               |
| 10....                     | 50,8              | 6,0                      | I                                           | »                                                                                               |
| 11....                     | 50,0              | 6,8                      | I                                           | »                                                                                               |
| 12....                     | 49,4              | 7,4                      | I                                           | »                                                                                               |
| 13....                     | 49,0              | 7,7                      | I                                           | »                                                                                               |
| 14....                     | 48,3              | 8,2                      | I                                           | »                                                                                               |
| 15....                     | 47,8              | 9,0                      | 2                                           | $\text{FeBr}^2, \text{NH}^4\text{Br}, 6\text{H}^2\text{O} + \text{NH}^4\text{Br}$               |
| 16....                     | 47,1              | 9,3                      | I                                           | $\text{NH}^4\text{Br}$                                                                          |
| 17....                     | 46,6              | 9,1                      | I                                           | »                                                                                               |
| 18....                     | 46,2              | 9,0                      | I                                           | »                                                                                               |
| 19....                     | 43,7              | 10,1                     | I                                           | »                                                                                               |
| 20....                     | 41,6              | 10,5                     | I                                           | »                                                                                               |
| 21....                     | 40,5              | 11,4                     | I                                           | »                                                                                               |
| 22....                     | 37,7              | 13,0                     | I                                           | »                                                                                               |
| 23....                     | 34,3              | 15,0                     | I                                           | »                                                                                               |
| 24....                     | 29,3              | 18,4                     | I                                           | »                                                                                               |
| 25....                     | 26,4              | 20,5                     | I                                           | »                                                                                               |
| 26....                     | 21,9              | 24,3                     | I                                           | »                                                                                               |
| 27....                     | 17,0              | 28,3                     | I                                           | »                                                                                               |
| 28....                     | 11,7              | 33,1                     | I                                           | »                                                                                               |
| 29....                     | 5,4               | 38,2                     | I                                           | »                                                                                               |
| 30....                     | 0                 | 43,8                     | I                                           | »                                                                                               |

TABLEAU III.  
*Système*  $\text{FeBr}^2\text{—NH}^4\text{Br—H}^2\text{O}$ .

| Expériences à 50°.         |                    |                           |                                             |                                                             |
|----------------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| DÉSIGNATION<br>des points. | $\text{Fe Br}^2$ . | $\text{NH}^4 \text{Br}$ . | NOMBRE<br>de phases solides<br>en présence. | NATURE<br>des phases solides.                               |
| 1....                      | 59,3               | 0                         | 1                                           | $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$                        |
| 2....                      | 58,5               | 0,9                       | 1                                           | »                                                           |
| 3....                      | 57,8               | 2,9                       | 1                                           | »                                                           |
| 4....                      | 57,2               | 4,6                       | 1                                           | »                                                           |
| 5....                      | 56,4               | 6,0                       | 1                                           | »                                                           |
| 6....                      | 55,7               | 7,4                       | 2                                           | $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O} + \text{NH}^4\text{Br}$ |
| 7....                      | 54,9               | 7,7                       | 1                                           | $\text{NH}^4\text{Br}$                                      |
| 8....                      | 53,0               | 9,4                       | 1                                           | »                                                           |
| 9....                      | 50,7               | 10,5                      | 1                                           | »                                                           |
| 10....                     | 46,7               | 12,9                      | 1                                           | »                                                           |
| 11....                     | 42,7               | 15,5                      | 1                                           | »                                                           |
| 12....                     | 41,1               | 16,0                      | 1                                           | »                                                           |
| 13....                     | 40,2               | 16,4                      | 1                                           | »                                                           |
| 14....                     | 38,6               | 17,3                      | 1                                           | »                                                           |
| 15....                     | 38,3               | 17,8                      | 1                                           | »                                                           |
| 16....                     | 33,9               | 20,5                      | 1                                           | »                                                           |
| 17....                     | 30,6               | 22,5                      | 1                                           | »                                                           |
| 18....                     | 27,8               | 25,1                      | 1                                           | »                                                           |
| 19....                     | 22,1               | 29,3                      | 1                                           | »                                                           |
| 20....                     | 18,1               | 33,0                      | 1                                           | »                                                           |
| 21....                     | 15,2               | 35,5                      | 1                                           | »                                                           |
| 22....                     | 11,4               | 38,6                      | 1                                           | »                                                           |
| 23....                     | 4,6                | 45,5                      | 1                                           | »                                                           |
| 24....                     | 0                  | 49,6                      | 1                                           | »                                                           |

TABLEAU IV.  
Système  $\text{FeBr}_2\text{--H}_2\text{O}$ .

| TEMPÉ-<br>RATURES. | Fe Br <sup>2</sup> . |                  | NATURE<br>de la phase solide.        |
|--------------------|----------------------|------------------|--------------------------------------|
|                    | Phase<br>liquide.    | Phase<br>solide. |                                      |
| 0°.....            | 51,9                 | 66,5             | $\text{FeBr}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ |
| 7.....             | 52,7                 | 66,2             | »                                    |
| 10.....            | 52,9                 | 66,7             | »                                    |
| 10,5.....          | 53,1                 | —                | »                                    |
| 15,5.....          | 54,1                 | 66,3             | »                                    |
| 17.....            | 54,5                 | 66,5             | »                                    |
| 18,5 ....          | 55,1                 | 66,4             | »                                    |
| 20.....            | 55,5                 | 66,4             | »                                    |
| 20,5.....          | 55,6                 | —                | »                                    |
| 22.....            | 56,3                 | 66,7             | »                                    |
| 25.....            | 56,7                 | 74,9             | $\text{FeBr}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 30.....            | 57,3                 | 75,3             | »                                    |
| 35.....            | 57,8                 | —                | »                                    |
| 40.....            | 58,3                 | 74,7             | »                                    |
| 45.....            | 58,2                 | 74,4             | »                                    |
| 50.....            | 59,3                 | 74,7             | »                                    |

TABLEAU V.  
Système  $\text{FeBr}^2\text{—LiBr—H}^2\text{O}$ .

| Expériences à 0°.          |                      |        |                                             |                                                                           |
|----------------------------|----------------------|--------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| DÉSIGNATION<br>des points. | Fe Br <sup>2</sup> . | Li Br. | NOMBRE<br>de phases solides<br>en présence. | NATURE<br>de la phase solide.                                             |
| 1....                      | 51,9                 | 0      | 1                                           | $\text{FeBr}^2, 6\text{H}^2\text{O}$                                      |
| 2....                      | 50,1                 | 1,7    | 1                                           | »                                                                         |
| 3....                      | 44,0                 | 7,5    | 1                                           | »                                                                         |
| 4....                      | 37,4                 | 13,8   | 1                                           | »                                                                         |
| 5....                      | 31,4                 | 20,1   | 1                                           | »                                                                         |
| 6....                      | 24,4                 | 28,2   | 1                                           | »                                                                         |
| 7....                      | 23,7                 | 28,3   | 1                                           | »                                                                         |
| 8....                      | 23,4                 | 29,8   | 2                                           | $\text{FeBr}^2, 6\text{H}^2\text{O} + \text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ |
| 9....                      | 18,9                 | 33,9   | 1                                           | $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$                                      |
| 10....                     | 12,9                 | 40,2   | 1                                           | »                                                                         |
| 11....                     | 11,3                 | 42,4   | 1                                           | »                                                                         |
| 12....                     | 9,7                  | 44,0   | 1                                           | »                                                                         |
| 13....                     | 9,5                  | 44,2   | 1                                           | »                                                                         |
| 14....                     | 9,3                  | 44,8   | 1                                           | »                                                                         |
| 15....                     | 8,1                  | 46,1   | 1                                           | »                                                                         |
| 16....                     | 6,7                  | 48,7   | 1                                           | »                                                                         |
| 17....                     | 6,5                  | 49,0   | 1                                           | »                                                                         |
| 18....                     | 5,7                  | 50,9   | 2                                           | $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O} + \text{sels mixtes}$                 |
| 19....                     | 4,4                  | 52,5   | 1                                           | Sels mixtes                                                               |
| 20....                     | 2,9                  | 54,1   | 1                                           | »                                                                         |
| 21....                     | 1,6                  | 56,9   | 2                                           | Sels mixtes + LiBr, $3\text{H}^2\text{O}$                                 |
| 22....                     | 0                    | 58,1   | 1                                           | LiBr, $3\text{H}^2\text{O}$                                               |

TABLEAU VI.  
Système  $\text{FeBr}^2\text{—LiBr—H}^2\text{O}$ .

| Expériences à 25°.         |                      |        |                                             |                                                                               |
|----------------------------|----------------------|--------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| DÉSIGNATION<br>des points. | Fe Br <sup>2</sup> . | Li Br. | NOMBRE<br>de phases solides<br>en présence. | NATURE<br>de la phase solide.                                                 |
| 1....                      | 56,7                 | 0      | 1                                           | FeBr <sup>2</sup> , 4H <sup>2</sup> O                                         |
| 2....                      | 55,2                 | 0,9    | 1                                           | »                                                                             |
| 3....                      | 49,4                 | 6,4    | 1                                           | »                                                                             |
| 4....                      | 44,4                 | 11,1   | 1                                           | »                                                                             |
| 5....                      | 39,0                 | 16,1   | 1                                           | »                                                                             |
| 6....                      | 31,2                 | 23,5   | 1                                           | »                                                                             |
| 7....                      | 25,0                 | 29,9   | 1                                           | »                                                                             |
| 8....                      | 17,7                 | 37,5   | 1                                           | »                                                                             |
| 9....                      | 12,8                 | 44,7   | 1                                           | »                                                                             |
| 10....                     | 13,9                 | 47,2   | 2                                           | FeBr <sup>2</sup> , 4H <sup>2</sup> O + FeBr <sup>2</sup> , 2H <sup>2</sup> O |
| 11....                     | 12,9                 | 48,6   | 1                                           | FeBr <sup>2</sup> , 2H <sup>2</sup> O                                         |
| 12....                     | 12,6                 | 49,2   | 1                                           | »                                                                             |
| 13....                     | 12,1                 | 50,2   | 1                                           | »                                                                             |
| 14....                     | 11,6                 | 51,4   | 2                                           | FeBr <sup>2</sup> , 2H <sup>2</sup> O + sels mixtes                           |
| 15....                     | 10,6                 | 52,6   | 1                                           | Sels mixtes                                                                   |
| 16....                     | 10,0                 | 53,0   | 1                                           | »                                                                             |
| 17....                     | 7,6                  | 55,1   | 1                                           | »                                                                             |
| 18....                     | 6,9                  | 56,1   | 1                                           | »                                                                             |
| 19....                     | 6,2                  | 56,7   | 1                                           | »                                                                             |
| 20....                     | 4,9                  | 57,9   | 2                                           | Sels mixtes + LiBr, 2H <sup>2</sup> O                                         |
| 21....                     | 3,3                  | 58,9   | 1                                           | LiBr, 2H <sup>2</sup> O                                                       |
| 22....                     | 2,2                  | 59,9   | 1                                           | »                                                                             |
| 23....                     | 1,4                  | 60,1   | 1                                           | »                                                                             |
| 24....                     | 0                    | 61,4   | 1                                           | »                                                                             |

TABLEAU VII.  
Système  $\text{FeBr}^2\text{—LiBr—H}^2\text{O}$ .

| Expériences à 50°.         |                      |        |                                             |                                                                           |
|----------------------------|----------------------|--------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| DÉSIGNATION<br>des points. | Fe Br <sup>2</sup> . | Li Br. | NOMBRE<br>de phases solides<br>en présence. | NATURE<br>de la phase solide.                                             |
| 1....                      | 59,3                 | 0      | 1                                           | $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$                                      |
| 2....                      | 52,1                 | 6,4    | 1                                           | »                                                                         |
| 3....                      | 49,2                 | 9,0    | 1                                           | »                                                                         |
| 4....                      | 46,0                 | 10,9   | 1                                           | »                                                                         |
| 5....                      | 42,7                 | 15,5   | 1                                           | »                                                                         |
| 6....                      | 38,9                 | 19,2   | 1                                           | »                                                                         |
| 7....                      | 34,1                 | 24,2   | 1                                           | »                                                                         |
| 8....                      | 31,3                 | 27,9   | 1                                           | »                                                                         |
| 9....                      | 26,2                 | 32,8   | 1                                           | »                                                                         |
| 10....                     | 24,8                 | 34,8   | 1                                           | »                                                                         |
| 11....                     | 24,1                 | 35,3   | 1                                           | »                                                                         |
| 12....                     | 23,1                 | 37,2   | 1                                           | »                                                                         |
| 13....                     | 21,8                 | 40,2   | 2                                           | $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O} + \text{FeBr}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ |
| 14....                     | 20,3                 | 42,2   | 1                                           | $\text{FeBr}^2, 2\text{H}^2\text{O}$                                      |
| 15....                     | 19,6                 | 46,7   | 1                                           | »                                                                         |
| 16....                     | 20,2                 | 47,7   | 1                                           | »                                                                         |
| 17....                     | 21,2                 | 48,7   | 1                                           | »                                                                         |
| 18....                     | 22,2                 | 49,6   | 2                                           | $\text{FeBr}^2, 2\text{H}^2\text{O} + \text{Sels mixtes}$                 |
| 19....                     | 20,8                 | 50,5   | 1                                           | Sels mixtes                                                               |
| 20....                     | 18,9                 | 51,9   | 1                                           | »                                                                         |
| 21....                     | 16,4                 | 53,6   | 1                                           | »                                                                         |
| 22....                     | 14,2                 | 55,0   | 1                                           | »                                                                         |
| 23....                     | 10,9                 | 57,5   | 1                                           | »                                                                         |
| 24....                     | 7,6                  | 60,8   | 2                                           | Sels mixtes + LiBr, $\text{H}^2\text{O}$                                  |
| 25....                     | 6,4                  | 60,8   | 1                                           | LiBr, $\text{H}^2\text{O}$                                                |
| 26....                     | 4,8                  | 61,9   | 1                                           | »                                                                         |
| 27....                     | 3,8                  | 62,7   | 1                                           | »                                                                         |
| 28....                     | 1,9                  | 63,8   | 1                                           | »                                                                         |
| 29....                     | 0,8                  | 64,5   | 1                                           | »                                                                         |
| 30....                     | 0                    | 65,4   | 1                                           | »                                                                         |

TABLEAU VIII.  
*Système*  $\text{FeBr}^2\text{---KBr---H}^2\text{O}$ .

| Expériences à 0°.          |                    |       |                                             |                                                   |
|----------------------------|--------------------|-------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| DÉSIGNATION<br>des points. | $\text{Fe Br}^2$ . | K Br. | NOMBRE<br>de phases solides<br>en présence. | NATURE<br>de la phase solide.                     |
| 1....                      | 51,9               | 0     | 1                                           | $\text{FeBr}^2, 6\text{H}^2\text{O}$              |
| 2....                      | 51,6               | 1,0   | 1                                           | »                                                 |
| 3....                      | 51,2               | 1,8   | 2                                           | $\text{FeBr}^2, 6\text{H}^2\text{O} + \text{KBr}$ |
| 4....                      | 50,1               | 1,9   | 1                                           | KBr                                               |
| 5....                      | 48,2               | 1,9   | 1                                           | »                                                 |
| 6....                      | 46,5               | 2,5   | 1                                           | »                                                 |
| 7....                      | 40,6               | 4,1   | 1                                           | »                                                 |
| 8....                      | 35,8               | 6,1   | 1                                           | »                                                 |
| 9....                      | 29,6               | 9,9   | 1                                           | »                                                 |
| 10....                     | 28,6               | 10,6  | 1                                           | »                                                 |
| 11....                     | 26,1               | 12,3  | 1                                           | »                                                 |
| 12....                     | 23,1               | 14,5  | 1                                           | »                                                 |
| 13....                     | 18,1               | 18,2  | 1                                           | »                                                 |
| 14....                     | 12,0               | 23,5  | 1                                           | »                                                 |
| 15....                     | 5,8                | 29,5  | 1                                           | »                                                 |
| 16....                     | 0                  | 35,0  | 1                                           | »                                                 |

TABLEAU IX.  
Système  $\text{FeBr}^2\text{—KBr—H}^2\text{O}$ .

| Expériences à 25°.         |                   |       |                                             |                                                   |
|----------------------------|-------------------|-------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| DÉSIGNATION<br>des points. | $\text{FeBr}^2$ . | K Br. | NOMBRE<br>de phases solides<br>en présence. | NATURE<br>de la phase solide.                     |
| 1....                      | 56,7              | 0     | I                                           | $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$              |
| 2....                      | 56,6              | 2,1   | I                                           | »                                                 |
| 3....                      | 55,0              | 3,5   | I                                           | »                                                 |
| 4....                      | 54,2              | 4,4   | 2                                           | $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O} + \text{KBr}$ |
| 5....                      | 51,9              | 4,7   | I                                           | KBr                                               |
| 6....                      | 51,1              | 4,9   | I                                           | »                                                 |
| 7....                      | 50,0              | 5,2   | I                                           | »                                                 |
| 8....                      | 47,6              | 5,7   | I                                           | »                                                 |
| 9....                      | 46,9              | 6,1   | I                                           | »                                                 |
| 10....                     | 44,5              | 6,7   | I                                           | »                                                 |
| 11....                     | 40,9              | 8,0   | I                                           | »                                                 |
| 12....                     | 36,5              | 10,2  | I                                           | »                                                 |
| 13....                     | 35,2              | 11,0  | I                                           | »                                                 |
| 14....                     | 34,4              | 11,3  | I                                           | »                                                 |
| 15....                     | 31,4              | 13,2  | I                                           | »                                                 |
| 16....                     | 31,2              | 13,5  | I                                           | »                                                 |
| 17....                     | 30,0              | 14,1  | I                                           | »                                                 |
| 18....                     | 28,3              | 15,3  | I                                           | »                                                 |
| 19....                     | 26,9              | 16,5  | I                                           | »                                                 |
| 20....                     | 25,7              | 17,2  | I                                           | »                                                 |
| 21....                     | 22,9              | 19,3  | I                                           | »                                                 |
| 22....                     | 20,1              | 21,5  | I                                           | »                                                 |
| 23....                     | 18,4              | 23,2  | I                                           | »                                                 |
| 24....                     | 14,3              | 26,7  | I                                           | »                                                 |
| 25....                     | 12,6              | 28,5  | I                                           | »                                                 |
| 26....                     | 10,2              | 30,6  | I                                           | »                                                 |
| 27....                     | 9,4               | 31,4  | I                                           | »                                                 |
| 28....                     | 6,0               | 34,5  | I                                           | »                                                 |
| 29....                     | 0                 | 40,6  | I                                           | »                                                 |

TABLEAU X.  
Système  $\text{FeBr}^2\text{—KBr—H}^2\text{O}$ .

| Expériences à 40°.         |                      |       |                                             |                                                   |
|----------------------------|----------------------|-------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| DÉSIGNATION<br>des points. | Fe Br <sup>2</sup> . | K Br. | NOMBRE<br>de phases solides<br>en présence. | NATURE<br>de la phase solide.                     |
| 1....                      | 58,3                 | 0     | I                                           | $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$              |
| 2....                      | 57,5                 | 1,0   | I                                           | »                                                 |
| 3....                      | 57,2                 | 1,5   | I                                           | »                                                 |
| 4....                      | 56,4                 | 3,2   | I                                           | »                                                 |
| 5....                      | 56,0                 | 3,8   | I                                           | »                                                 |
| 6....                      | 55,1                 | 5,5   | 2                                           | $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O} + \text{KBr}$ |
| 7....                      | 54,4                 | 5,5   | I                                           | KBr                                               |
| 8....                      | 53,1                 | 5,7   | I                                           | »                                                 |
| 9....                      | 52,2                 | 5,7   | I                                           | »                                                 |
| 10....                     | 51,4                 | 5,9   | I                                           | »                                                 |
| 11....                     | 50,9                 | 6,0   | I                                           | »                                                 |
| 12....                     | 50,4                 | 6,1   | I                                           | »                                                 |
| 13....                     | 48,2                 | 6,6   | I                                           | »                                                 |
| 14....                     | 46,9                 | 7,4   | I                                           | »                                                 |
| 15....                     | 44,6                 | 7,8   | I                                           | »                                                 |
| 16....                     | 44,1                 | 8,2   | I                                           | »                                                 |
| 17....                     | 41,3                 | 9,4   | I                                           | »                                                 |
| 18....                     | 38,8                 | 10,5  | I                                           | »                                                 |
| 19....                     | 38,2                 | 11,2  | I                                           | »                                                 |
| 20....                     | 35,7                 | 12,4  | I                                           | »                                                 |
| 21....                     | 33,9                 | 13,7  | I                                           | »                                                 |
| 22....                     | 30,2                 | 16,4  | I                                           | »                                                 |
| 23....                     | 28,6                 | 17,3  | I                                           | »                                                 |
| 24....                     | 24,1                 | 20,9  | I                                           | »                                                 |
| 25....                     | 21,1                 | 23,3  | I                                           | »                                                 |
| 26....                     | 18,2                 | 25,7  | I                                           | »                                                 |
| 27....                     | 13,4                 | 30,2  | I                                           | »                                                 |
| 28....                     | 7,8                  | 35,6  | I                                           | »                                                 |
| 29....                     | 0                    | 42,8  | I                                           | »                                                 |

TABLEAU XI.  
Système  $\text{FeBr}^2\text{—KBr—H}^2\text{O}$ .

| Expériences à 70°.         |                      |       |                                             |                                                   |
|----------------------------|----------------------|-------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| DÉSIGNATION<br>des points. | Fe Br <sup>2</sup> . | K Br. | NOMBRE<br>de phases solides<br>en présence. | NATURE<br>de la phase solide.                     |
| 1....                      | 61,6                 | 0     | 1                                           | $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$              |
| 2....                      | 61,2                 | 1,7   | 1                                           | »                                                 |
| 3....                      | 59,5                 | 3,7   | 1                                           | »                                                 |
| 4....                      | 58,6                 | 6,1   | 1                                           | »                                                 |
| 5....                      | 57,0                 | 7,4   | 2                                           | $\text{FeBr}^2, 4\text{H}^2\text{O} + \text{KBr}$ |
| 6....                      | 54,9                 | 7,4   | 1                                           | KBr                                               |
| 7....                      | 52,3                 | 8,2   | 1                                           | »                                                 |
| 8....                      | 51,4                 | 8,2   | 1                                           | »                                                 |
| 9....                      | 46,6                 | 10,6  | 1                                           | »                                                 |
| 10....                     | 45,8                 | 11,5  | 1                                           | »                                                 |
| 11....                     | 41,7                 | 13,8  | 1                                           | »                                                 |
| 12....                     | 36,7                 | 16,0  | 1                                           | »                                                 |
| 13....                     | 33,5                 | 18,5  | 1                                           | »                                                 |
| 14....                     | 28,5                 | 21,6  | 1                                           | »                                                 |
| 15....                     | 23,7                 | 25,6  | 1                                           | »                                                 |
| 16....                     | 14,6                 | 34,1  | 1                                           | »                                                 |
| 17....                     | 7,8                  | 40,2  | 1                                           | »                                                 |
| 18....                     | 0                    | 47,5  | 1                                           | »                                                 |

TABLEAU XII.  
*Déshydratation du ferrobromure d'ammonium.*

| DURÉES<br>en<br>heures. | PERTES H <sup>2</sup> O                                    |                                                     |
|-------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
|                         | en grammes<br>pour 2 <sup>gr</sup> ,7075<br>de sel double. | en molécules<br>pour une molécule<br>de sel double. |
| 2.....                  | 0,1095                                                     | 0,97                                                |
| 4.....                  | 0,3095                                                     | 2,67                                                |
| 5.....                  | 0,3510                                                     | 3,03                                                |
| 21.....                 | 0,4640                                                     | 4,01                                                |
| 30.....                 | 0,4755                                                     | 4,11                                                |
| 54.....                 | 0,4925                                                     | 4,26                                                |
| 78.....                 | 0,5215                                                     | 4,51                                                |
| 118.....                | 0,5535                                                     | 4,79                                                |
| 166.....                | 0,5935                                                     | 5,13                                                |
| 190.....                | 0,6220                                                     | 5,48                                                |
| 214.....                | 0,6525                                                     | 5,64                                                |
| 238.....                | 0,6755                                                     | 5,84                                                |
| 262.....                | 0,6887                                                     | 5,96                                                |
| 286.....                | 0,6945                                                     | 6,01                                                |
| 334.....                | 0,6939                                                     | 6,00                                                |

TABLEAU XIII.  
*Stabilité du ferrobromure d'ammonium.*

| DURÉES<br>en<br>heures. | DÉPRESSIONS MANOMÉTRIQUES<br>en millimètres    |                                                                    | DIFFÉRENCE<br>des<br>vitesses<br>d'absorption.<br><br>(1-2). |
|-------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
|                         | pour<br>FeBr <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O. | pour<br>FeBr <sub>2</sub> , NH <sup>4</sup> Br, 6H <sub>2</sub> O. |                                                              |
|                         | (1)                                            | (2)                                                                |                                                              |
| 16.....                 | 25                                             | 26                                                                 | —1                                                           |
| 24.....                 | 30                                             | 32,5                                                               | —2,5                                                         |
| 40.....                 | 90                                             | 81                                                                 | +9                                                           |
| 45.....                 | 93                                             | 82                                                                 | 11                                                           |
| 48.....                 | 99                                             | 85                                                                 | 14                                                           |
| 63.....                 | 160                                            | 130                                                                | 30                                                           |
| 69.....                 | 168                                            | 132                                                                | 36                                                           |
| 88.....                 | 221                                            | 165                                                                | 56                                                           |
| 94.....                 | 235                                            | 172                                                                | 63                                                           |
| 96.....                 | 236                                            | 172                                                                | 64                                                           |
| 113.....                | 266                                            | 180                                                                | 86                                                           |
| 117.....                | 273                                            | 183                                                                | 90                                                           |
| 120.....                | 275                                            | 180                                                                | 95                                                           |
| 137.....                | 316                                            | 196                                                                | 120                                                          |
| 141.....                | 319                                            | 194                                                                | 125                                                          |
| 144.....                | 323                                            | 192                                                                | 131                                                          |
| 161.....                | 366                                            | 206                                                                | 160                                                          |
| 165.....                | 369                                            | 202                                                                | 167                                                          |

TABLEAU XIV.  
*Abaissements des points d'eutexie.*

| $p.$   | $\frac{p}{M}.$ | $\Delta.$ | $K.$ |
|--------|----------------|-----------|------|
| 0,2873 | 0,0009         | 0,080     | 87,3 |
| 0,5465 | 0,0017         | 0,148     | 84,9 |
| 0,7226 | 0,0023         | 0,203     | 88,1 |
| 0,9348 | 0,0031         | 0,263     | 88,2 |
| 1,054  | 0,0033         | 0,290     | 86,3 |
| 1,2911 | 0,0041         | 0,370     | 89,8 |
| 1,5840 | 0,0050         | 0,460     | 91,0 |
| 1,9650 | 0,0062         | 0,573     | 91,4 |
| 2,5870 | 0,0082         | 0,750     | 90,9 |
| 3,0918 | 0,0098         | 0,900     | 91,2 |
| 3,9654 | 0,0126         | 1,148     | 90,8 |
| 4,7047 | 0,0150         | 1,370     | 91,3 |
| 5,5036 | 0,0175         | 1,616     | 92,0 |
| 5,8479 | 0,0186         | 1,700     | 91,1 |
| 7,3214 | 0,0233         | 2,150     | 92,1 |
| 8,4319 | 0,0268         | 2,456     | 91,3 |

## CONCLUSIONS.

---

Nous avons déterminé entre  $0^{\circ}$  et  $50^{\circ}$  les diagrammes d'équilibre de trois systèmes ternaires :

I.  $\text{FeBr}^2\text{—NH}^4\text{Br—H}^2\text{O}$ . — Ce système nous a révélé l'existence d'une combinaison bien définie répondant à la formule  $\text{FeBr}^2$ ,  $\text{NH}^4\text{Br}$ ,  $6\text{H}^2\text{O}$ , prenant naissance dans des solutions très riches en bromure ferreux et se décomposant en ses constituants à une température supérieure à  $42^{\circ}$ .

Le composé  $\text{FeBr}^2$ ,  $\text{NH}^4\text{Br}$ ,  $6\text{H}^2\text{O}$  a pu être obtenu par cristallisation, à partir de solutions aqueuses contenant un mélange de bromure ferreux et de bromure d'ammonium. Il se présente sous la forme de petits prismes transparents légèrement teintés en vert. Il est relativement stable à la température ordinaire et il s'oxyde moins rapidement que le bromure ferreux placé dans les mêmes conditions. Il est entièrement dissocié en solution diluée.

II.  $\text{FeBr}^2\text{—LiBr—H}^2\text{O}$ . — Le bromure ferreux et le bromure de lithium n'ont donné naissance à aucun composé défini, mais seulement à des cristaux mixtes dont la teneur en bromure ferreux diminue à mesure que la température s'élève.

III.  $\text{FeBr}^2\text{—KBr—H}^2\text{O}$ . — Bien que les recherches aient été poussées jusqu'à  $70^{\circ}$ , ce système n'a montré aucune combinaison entre le bromure ferreux et le bromure de potassium, lesquels apparaissent ainsi comme complètement inactifs vis-à-vis l'un de l'autre.

Le bromure ferreux donne donc, avec le bromure d'ammonium, contrairement à ce qu'avait indiqué J. W. Retgers [1], un bromure double  $\text{FeBr}^2$ ,  $\text{NH}^4\text{Br}$ ,  $6\text{H}^2\text{O}$  tout à fait comparable à celui obtenu avec le chlorure ferreux et le chlorure d'ammonium  $\text{FeCl}^2$ ,  $\text{NH}^4\text{Cl}$ ,  $6\text{H}^2\text{O}$ .

Il présente, à l'égard des bromures de lithium et de potassium une affinité beaucoup moindre que le chlorure ferreux à l'égard des chlorures correspondants; le chlorure ferreux donne, en effet, les sels  $\text{FeCl}^2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $3\text{H}^2\text{O}$  [18] et  $\text{FeCl}^2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $2\text{H}^2\text{O}$  [19], tandis qu'avec le bromure ferreux on obtient seulement des cristaux mixtes dans le cas du lithium et absolument rien dans le cas du potassium.

La facilité de formation des composés définis entre les halogénures ferreux et les halogénures alcalins diminue donc nettement du chlore au brome.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 18 juin 1938.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,  
CH. MAURAIN.

*Vu et permis d'imprimer :*

Paris, le 18 juin 1938.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,  
G. ROUSSY.

---

## BIBLIOGRAPHIE.

---

Les nombres placés entre crochets dans le texte renvoient à cet index.

1. J. W. RETGERS, *Z. Phys. Chem.*, 9, 1892, p. 319-392.
  2. A. JOHNSEN, *N. Jb. Min.*, 11, 1903, p. 103; et *Z. Kryst.*, 41, 1906, p. 526.
  3. J. B. BERTHEMOT, *Ann. Chim. Phys.*, 2<sup>e</sup> série, 44, 1830, p. 392.
  4. LESCŒUR, *Ann. Chim. Phys.*, 7<sup>e</sup> série, 2, 1894, p. 104.
  5. ÉTARD, *Ann. Chim. Phys.*, 7<sup>e</sup> série, 2, 1894, p. 541.
  6. F. A. VOLKMANN, *J. Russ. Gés. (Chem.)*, 26, 1894, p. 248, ou *Ber.*, 27, 1894, p. 618.
  7. F. SCHIMMEL, *Ber.*, 62, 1929, p. 963.
  8. EDER, *Sitzber Akad. Wien.*, 82, 1881, p. 1284.
  9. A. SMITH et EASTLACK, *Journ. Am. Soc.*, 38, 1916, p. 1261-1266.
  10. G. SPACU, *Bull. Soc. des Sciences de Cluj.*, 2, 1924, p. 244.
  11. C. DUVAL, *C. R. Acad. Sc.*, 200, 1935, p. 2175.
  12. J. MULLER, *Ann. Chim. Phys.*, 8, 1937, p. 143.
  13. HUTTIG et REUTSCHER, *Z. anorg. Chem.*, 137, 1924, p. 159-170.
  14. FLOTTMANN, *Z. Anal. Chem.*, 73, 1928, p. 16 à 37.
  15. SCOTT et DURHAM, *Journ. Phys. Chem.*, 34, 1930, p. 1434.
  16. RICCI, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 40, 1934, p. 290-302.
  17. H. HÉRING, *Ann. Chim. Phys.*, 5, 1936, p. 524 et 572.
  18. A. CHASSEVANT, *Ann. Chim. Phys.*, 6<sup>e</sup> série, 30, 1893, p. 1.
  19. H. E. BÖKE, *N. Jb. Min.*, 1, 1911, p. 69.
  20. A. SILBERSTEIN, *C. R. Acad. Sc.*, 206, 1938, p. 1490.
-



---

## SECONDE THÈSE.



PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

---

Émission thermionique des cathodes à oxydes.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 18 juin 1938.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,  
C. MAURAIN.

*Vu et permis d'imprimer :*

Paris, le 18 juin 1938.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,  
G. ROUSSY.





---

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS

Quai des Grands-Augustins, 55

109896-38

---





---

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS

109896 Quai des Grands-Augustins, 55.

---